

**COMPORTAMIENTO Y COMPATIBILIDAD DE CEMENTOS
Y ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES BASADOS EN
POLICARBOXILATOS. EFECTO DE LA NATURALEZA DE
LOS CEMENTOS Y ESTRUCTURA DE LOS ADITIVOS.**

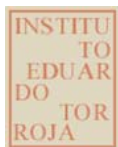
María del Mar Alonso López

TESIS DOCTORAL

Directoras: Dra. Francisca Puertas Maroto

Dra. Marta Palacios Arévalo

Tutora: Dra. Salomé Delgado



CSIC

Instituto de Ciencias de la Construcción

“Eduardo Torroja”, CSIC

Madrid, 2011

RESUMEN

Hoy en día los aditivos superplastificantes son un componente esencial en la preparación de hormigones con características mejoradas, hasta el punto de que el desarrollo de los hormigones autocompactantes y de altas prestaciones no hubiera sido posible sin estos aditivos orgánicos. Los aditivos de última generación basados en éteres policarboxilatos (PCE) modifican tanto las propiedades del hormigón en estado fresco como endurecido, reduciendo el contenido de agua y/o de cemento, mejorando la fluidez de los sistemas, posibilitando la incorporación de mayor contenido de adiciones, y mejorando las propiedades resistentes y durables.

La importancia de los aditivos superplastificantes no se limita, por tanto, a las posibilidades de desarrollo de sistemas cementantes con prestaciones mejoradas, sino que debido a la posible reducción de agua y/o de cemento, a la reducción en la vibración en la puesta en obra, y a la posibilidad de incorporar materiales reciclados a los hormigones, que puede comportar también beneficios económicos y medioambientales.

Sin embargo, a pesar de las ventajas que la utilización de aditivos de tipo PCE inducen en los sistemas cementantes, en ocasiones se producen fenómenos de “incompatibilidad” entre el cemento y los aditivos que se manifiestan con efectos indeseables tales como, la pérdida de fluidez, retrasos en el fraguado, segregación de las pastas, etc.

En el presente trabajo de investigación, desarrollado dentro del marco de un proyecto del Plan Nacional BIA 2007-61380, se propuso como objetivo principal “Estudiar el comportamiento entre diferentes cementos normalizados (con distinta finura, contenido en aluminatos, adiciones minerales y composición mineralógica) y aditivos superplastificantes PCE con diferente estructura molecular” a través de los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la compatibilidad de aditivos PCE con diferentes estructuras moleculares y cementos normalizados, de diferente finura, contenido en aluminatos, adición mineral y composición mineralógica.
- Estudiar el efecto de estos aditivos PCE en la hidratación de los cementos, así como en la naturaleza y microestructura de los productos de reacción formados.

- Estudiar el efecto de aditivos PCE sobre la reducción de agua y sobre las propiedades mecánicas y durables de morteros de cemento.

En el presente Trabajo de Investigación se han utilizado ocho cementos normalizados con diferente naturaleza química y/o mineralógica (CEM I 42,5R, CEM I 52,5R, CEM I 52,5N/SR, BL I 52,5R, CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R, CEM III/B 32,5R y CAC), cuatro aditivos PCE con diferentes estructuras moleculares y tres adiciones minerales (ceniza volante, caliza y escoria vítrea de horno alto).

Los estudios de la adsorción de los aditivos sobre los diferentes cementos así como los ensayos reológicos realizados indican que la interacción aditivos PCE,-cementos y consecuentemente su compatibilidad, depende fundamentalmente de las características estructurales de los aditivos y de la naturaleza de los cementos.

Las características estructurales de los aditivos PCE que principalmente afectan a sus propiedades dispersantes son el contenido en grupos carboxilatos (GC) responsables de la adsorción sobre las partículas de cemento y el de grupos éteres (GE) responsables de la repulsión estérica. De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, a dosificaciones iguales o inferiores a 0,4 mg polímero/g de cemento las diferencias estructurales de los aditivos utilizados no son determinantes en el descenso del esfuerzo umbral de cizalla inducido. Sin embargo, a dosificaciones superiores (1,2 mg polímero/g de cemento), dichas diferencias estructurales tienen una significativa influencia en sus propiedades fluidificantes, concluyéndose que la relación óptima GC/GE para los aditivos estudiados está comprendida entre 0,1-0,2.

Con respecto al efecto dispersante de los aditivos PCE sobre los cementos con diferentes características, se ha comprobado, en primer lugar, que cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura, la dosificación de aditivo necesaria para alcanzar una determinada fluidez es mayor, cuanto mayor es la finura del cemento. En cementos con diferente contenido en C_3A y sulfatos solubles, se ha determinado que la dispersión inducida por los aditivos PCE disminuye al disminuir la relación molar sulfatos solubles/ C_3A . En cementos con adiciones minerales, se ha comprobado que los aditivos PCE no solo interactúan con las partículas de cemento sino también con las adiciones minerales. Consecuentemente, las propiedades

fluidificantes de los aditivos sobre los cementos con adición depende de la naturaleza de la adición mineral, obteniéndose los mayores descensos del esfuerzo umbral de cizalla en el caso de las pastas de cemento con escoria vítrea de horno alto (CEM III/B 32,5R).

Por último, en el CAC se ha demostrado la baja compatibilidad cemento-aditivos PCE. Los estudios de potencial zeta han demostrado que los cementos de aluminato de calcio (CAC) poseen una carga superficial más positiva que el resto de los cementos estudiados. Dicho mayor potencial zeta origina que todos los aditivos estudiados (independientemente de su relación GC/GE) se adsorban sobre las partículas de cemento con una diferente conformación presentando un mayor número de puntos de anclaje. Los estudios reológicos, han confirmado el elevado efecto fluidificante inicial de los aditivos PCE en este cemento. Sin embargo, las pastas de CAC aditivadas pierden rápidamente dicha la fluidez (alrededor de 15-20 minutos) lo que confirma la baja compatibilidad entre los aditivos PCE y las pastas de CAC.

Se ha comprobado que los aditivos basados en PCE producen retraso en los procesos de hidratación de los cementos, siendo dicho retraso mayor cuanto mayor es la dosificación del aditivo y el contenido en grupos carboxilatos; a excepción de las pastas de CAC, cuyo retraso en la hidratación es independiente del contenido de dichos grupos.

La presencia de aditivos PCE en las pastas de los cementos de tipo Portland no afecta a la naturaleza de los productos de reacción, ni a la estructura del gel C-S-H formado; pero sí a la morfología y tamaño de algunos productos de reacción (fundamentalmente etringita y portlandita). En las pastas y morteros de CAC, la presencia de aditivos tampoco modifica la naturaleza de los hidratos formados aunque se ha observado, a las 16 horas de hidratación, que la cantidad de hidratos formados en presencia de aditivos PCE es un 45% menor que en ausencia de los mismos.

La incorporación de los aditivos PCE reducen el contenido de agua necesaria para preparar morteros de cemento con igual consistencia. En el caso de los morteros de cementos basados en Portland, esta reducción induce una menor porosidad total de los morteros, aunque no un refinamiento de la estructura porosa, debido a la inclusión de poros de aire.

Estos cambios inducen un ligero incremento de las resistencias mecánicas y una mejora de la durabilidad frente a ciclos hielo-deshielo.

Por el contrario, en los morteros de CAC la reducción de agua por parte de los aditivos PCE no produce una disminución de su porosidad total aunque origina un incremento de las resistencias mecánicas debido a que no inducen un incremento de los poros de aire. Finalmente, los estudios de durabilidad han demostrado que los morteros de CAC aditivados no presentan un mejor comportamiento frente a ciclos hielo-deshielo con respecto a los morteros sin aditivo.

ABSTRACT

Superplasticisers have become an essential component for preparing improved concrete and have played an essential role in the development of self-compacting and high performance concrete. Latest generation of superplasticizers, polycarboxylate ether (PCE) admixtures, modify both fresh and hardened concrete properties, reducing the water and/or cement content, improving system flowability, accommodating larger amounts of additions, increasing strength and lengthening durability.

The importance of superplasticizer admixtures is not confined, to the possibility of developing binders with improved properties; but also, thanks to the lower amounts of water and/or cement required, the lesser vibration needed during placement and the assimilation of recycled materials in the concrete, these compounds also afford economic and environmental benefits.

Despite the advantages of using PCE-type admixtures in cementitious systems, “incompatibility” between the cement and the admixtures sometimes appears, with symptoms such as poorer flowability, setting delays or segregation.

In the present study, conducted in the framework of a National Plan BIA 2007-61380 project, the main objective pursued was to “explore the behaviour of a number of standard cements (with different fineness, aluminate content, mineral additions and mineralogical composition) and PCE superplasticisers with different molecular structures”. The specific objectives defined to reach that main aim were as set out below.

- Study the compatibility between PCE admixtures having different molecular structures and standard cements of varying fineness, aluminate content, mineral additions and mineralogical composition.
- Study the effect of these PCE admixtures on cement hydration and the nature and microstructure of the reaction products.
- Study PCE-induced water reduction in cement mortars and the effect of the admixture on mortar mechanical properties and durability.

The present study was conducted using eight standard cements with different chemistry and/or mineralogy (CEM I 42,5R. CEM I 52,5R. CEM I 52,5N/SR. BL I 52,5R. CEM II/AV 42,5R. CEM II/BL 32,5R. CEM III/B 32,5R and CAC), four PCE admixtures with different molecular structures and three mineral additions (fly ash, limestone and vitreous blast furnace slag).

The findings for admixture adsorption on the various types of cement and the rheological trials conducted showed that the PCE admixture-cement interaction and consequently their compatibility depended essentially on the structural characteristics of the admixtures and the nature of the cements.

The structural characteristics of the PCE admixtures with the greatest effect on their dispersing properties were the carboxylate groups (CG) that govern adsorption on the cement particles and the ether groups (EG) that generate steric repulsion. At dosages of 0.4 mg/g cement or smaller, the structural differences in the admixtures used were not a determining factor in the reduction of the yield shear stress. At higher dosages, however (1.2 mg polymer/g of cement), these structural differences had a significant effect on flowability. The optimal CG/EG ratio for the admixtures studied was found to range from 0.1 to 0.2.

The study of the dispersing effect of PCE admixtures on cements of differing characteristics showed, firstly, that in cements with a similar chemical and mineralogical composition but different fineness, the finer the cement, the higher the admixture dosage needed to attain a given flowability. In cements with different C_3A and soluble sulfate contents, PCE admixture-induced dispersion declined with declining soluble sulfate/ C_3A molar ratios. In mineral-additioned cements, the PCE interacted not only with the cement particles, but also with the mineral additions. Consequently, the fluidizing effect of the admixtures on blended cements depended also on the nature of the mineral addition. Cement pastes containing vitreous blast furnace slag (CEM III/B 32.5R) exhibited the steepest downturns in yield shear stress.

Lastly, cement-PCE admixture compatibility proved to be low in calcium aluminate cements (CAC). Zeta potential studies showed that CAC had a more positive surface charge than the other cements studied. Such higher zeta potential prompted adsorption of

all the admixtures studied (regardless of their CG/EG ratio) onto the cement particles with a different conformation with a larger number of anchorage points. The rheological studies confirmed the initial fluidizing effect of the PCE admixtures on this cement. However, flowability of pastes declined rapidly (in around 15-20 minutes) indicating their low compatibility of CAC pastes with the polymer.

PCE-based admixtures were found to retard cement hydration, this was more marked at larger dosages of the admixture and at a higher carboxylate content, except in the CAC pastes, where the delay in hydration was observed to be carboxylate-independent.

The presence of PCE admixtures in Portland-type cement pastes had no impact on the nature of the reaction products or the structure of the C-S-H gel formed, although it did affect the morphology and size of some of the reaction products (essentially ettringite and portlandite). In CAC pastes and mortars, the presence of admixtures did not modify the nature of the hydrates formed, although after 16 hours of hydration, the amount of hydrates formed in the presence of PCE was observed to be 45 % lower than in its absence.

The inclusion of PCE admixtures reduced the water content required to prepare cement mortars of a given consistency. In Portland-type cement mortars, this reduction induced lower total porosity, although due to the inclusion of air pores the pore structure was not refined. These changes led to a slight increase in mechanical strength and freeze-thaw resistance.

By contrast, in the CAC mortars the PCE admixture-induced reduction in water content did not reduce total porosity, although it did enhance mechanical strength because the air pore content remained constant. Finally, the durability studies showed that the admixed CAC mortars did not exhibit higher freeze-thaw resistance than the mortars with no admixture.

ABREVIATURAS

Nomenclatura empleada en la química del cemento:

C = CaO	C-S-H = Silicato cálcico hidratado
S = SiO ₂	CH = Portlandita
A = Al ₂ O ₃	C ₆ As ₃ H ₃₂ o AFt = Etringita
F = Fe ₂ O ₃	C ₄ AsH ₁₂ o AFm = Monosulfoaluminato cálcico
H = H ₂ O	hidratado
s = SO ₃	CAC = Cemento de aluminato de calcio
C ₃ S = Silicato tricálcico	CA = Aluminato monocálcico
C ₂ S = Silicato bicálcico	
C ₃ A = Aluminato tricálcico	
C ₄ AF = Ferrito-aluminato tetracálcico	

Aditivos

GC = Grupos carboxilatos	LS = Aditivos basados en lignosulfonatos
GE = Grupos éteres	SMFCs o PMS = Aditivos basados en melaminas
PEO = Cadena de tipo poliéter	SNFC o PNS = Aditivos basados en naftalenos
PCE = Aditivos basados en policarboxilatos y poliéteres	

Técnicas instrumentales y procedimientos experimentales

P.F.= Pérdida al fuego
R.I. = Residuo insoluble
DRX = Difracción de Rayos X
Rwp = Factor del perfil del difractograma ponderado.
Rp = Factor del perfil difractograma
R _f ² = Factor del perfil difractograma
FTIR= Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
UV-VIS = Espectroscopía ultravioleta-visible
AA = Espectroscopía de absorción atómica
RMN = Resonancia magnética nuclear
RMN-MAS = Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico
TG = Análisis termogravimétrico
ATD = Análisis térmico diferencial
TOC = Analizador de carbono orgánico total
SEM = Microscopía electrónica de barrido
EDX = Análisis por energías dispersivas

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	3
1.2. CEMENTO PORTLAND.....	4
1.2.1. Fabricación y composición.....	5
1.2.2. Cementos comunes: Clasificación y componentes.....	8
1.2.2.1. Clasificación de los cementos.....	8
1.2.2.2. Componentes. Adiciones	11
1.2.2.2.1. Materiales puzolánicos	12
1.2.2.2.2. Materiales hidráulicos.....	14
1.2.2.2.3. Caliza	14
1.2.3. Hidratación del cemento Portland	15
1.2.3.1. Hidratación del silicato tricálcico	15
1.2.3.2. Hidratación del silicato bicálcico	17
1.2.3.3. Hidratación del aluminato tricálcico.....	17
1.2.3.4. Hidratación del ferrito-aluminato tetracálcico.....	19
1.2.4. Proceso de hidratación del cemento Pórtland.....	19
1.2.4.1. Mecanismo de hidratación del cemento Portland.....	19
1.2.4.2. Fase acuosa	21
1.2.5. Productos de hidratación del cemento	22
1.2.5.1. Gel C-S-H.....	22
1.2.5.2. Portlandita.....	26
1.2.5.3. Fases AF_t y AF_m	27
1.2.5.4. Poros	28
1.2.5.5. Agua.....	29
1.3. CEMENTO DE ALUMINATO DE CALCIO	29
1.3.1. Hidratación del cemento de aluminato de calcio.....	31
1.4. COMPORTAMIENTO COLOIDAL DE LAS SUSPENSIONES DE CEMENTO.....	32
1.5. ADITIVOS PARA PASTAS, MORTEROS Y HORMIGONES	34
1.5.1. Aditivos superplastificantes.....	37
1.6. INTERACCIÓN CEMENTO-ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE. COMPATIBILIDAD.....	42
1.6.1. Factores asociados a los aditivos	44

1.6.1.1.	Dosificación	44
1.6.1.2.	Peso molecular y distribución de pesos moleculares	45
1.6.1.3.	Composición química. Estructura de los aditivos	45
1.6.1.4.	Naturaleza del contraíón	47
1.6.2.	Factores asociados al cemento	48
1.6.2.1.	Finura	49
1.6.2.2.	Composición química. Contenido en aluminatos y sulfato	49
1.6.2.3.	Composición química. Presencia de adiciones	56
1.6.2.4.	Composición química. Diferente composición mineralógica	57
1.6.3.	Factores asociados a las condiciones de ensayo	58
1.6.3.1.	Tiempo de adición	58
1.6.3.2.	Temperatura de ensayo	60
1.7.	EFFECTO DE LOS ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES SOBRE LA HIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS	61
1.7.1.	Efecto de los aditivos superplastificantes sobre los procesos reactivos	62
1.7.2.	Efecto de los aditivos superplastificantes sobre la morfolología y estructura de los productos de reacción	64
1.7.2.1.	Cambios en la morfolología de la etringita	64
1.7.2.2.	Cambios en la estructura del gel C-S-H	65
1.8.	EFFECTO DE LOS ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DURABLES DE MORTEROS Y HORMIGONES	65
	BIBLIOGRAFÍA	69

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

OBJETIVOS	81
-----------------	----

CAPÍTULO 3. EXPERIMENTAL

3.1.	TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y MÉTODOS DE ENSAYO	87
3.1.1.	Difracción de rayos X	87
3.1.2.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	88
3.1.3.	Espectroscopía Raman por transformada de Fourier	89

3.1.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).....	89
3.1.5. Espectroscopía de absorción atómica (AA).....	89
3.1.6. Analizador elemental	90
3.1.7. Resonancia magnética nuclear.....	90
3.1.7.1. Resonancia magnética nuclear de líquidos	90
3.1.7.2. Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN-MAS)	90
3.1.8. Cromatografía iónica	91
3.1.9. Cromatografía de exclusión molecular. Dispersión de luz.....	91
3.1.10. Viscosidad rotacional de los aditivos	92
3.1.11. Granulometría de difracción por rayos láser	93
3.1.12. Calorimetría de conducción isoterma	93
3.1.13. Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD)	93
3.1.14. Analizador de carbono orgánico total (TOC)	94
3.1.15. Equipo de potencial zeta. Acoustosizer	95
3.1.16. Equipo para la determinación de los parámetros reológicos	96
3.1.17. Medida de fluidez de las pastas aditivadas. Ensayo de “ <i>minislump</i> ”	94
3.1.18. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX)	97
3.1.19. Porosimetría de intrusión de mercurio.....	97
3.1.20. Determinación del aire ocluido en morteros.....	97
3.1.21. Prensa de rotura de morteros	98
BIBLIOGRAFÍA	98

CAPÍTULO 4. MATERIALES. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

4.1. INTRODUCCIÓN	101
4.2. SÍNTESIS DE LAS FASES ANHIDRAS DEL CEMENTO	102
4.3. METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	103
4.3.1. Caracterización de las fases sintéticas de los cementos.....	103
4.3.1.1. Caracterización mineralógica	103

4.3.1.2.	Determinación de la distribución del tamaño de partícula.....	103
4.3.2.	Caracterización de los cementos.....	103
4.3.2.1.	Análisis químico	104
4.3.2.2.	Caracterización mineralógica.....	104
4.3.2.3.	Determinación del contenido de sulfatos solubles en los cementos	104
4.3.2.4.	Determinación de la superficie específica y de la distribución del tamaño de partícula	105
4.3.2.5.	Caracterización físico-mecánica	105
4.3.3.	Caracterización de las adiciones minerales.....	105
4.3.3.1.	Análisis químico	106
4.3.3.2.	Caracterización mineralógica.....	106
4.3.3.3.	Determinación de la superficie específica y de la distribución del tamaño de partícula	106
4.3.4.	Caracterización de los aditivos superplastificantes.....	106
4.3.4.1.	Caracterización físico-química	107
4.3.4.2.	Caracterización química e iónica	107
4.3.4.3.	Caracterización estructural.....	107
4.4.	RESULTADOS.....	108
4.4.1.	Caracterización de las fases sintéticas de los cementos.....	108
4.4.1.1.	Caracterización mineralógica.....	108
4.4.1.2.	Determinación de la distribución del tamaño de partícula.....	110
4.4.2.	Caracterización de los cementos	111
4.4.2.1.	Análisis químico	111
4.4.2.2.	Caracterización mineralógica.....	112
4.4.2.3.	Determinación del contenido de sulfatos solubles en los cementos	117
4.4.2.4.	Determinación de la superficie específica y de la distribución del tamaño de partícula	119
4.4.2.5.	Caracterización física y mecánica.....	121
4.4.3.	Caracterización de las adiciones	123
4.4.3.1.	Análisis químico	123
4.4.3.2.	Caracterización mineralógica.....	124

4.4.3.3. Determinación de la superficie específica y de la distribución de tamaño de partícula	127
4.4.4. Caracterización de los aditivos superplastificantes	128
4.4.4.1. Caracterización físico-química	128
4.4.4.2. Caracterización química e iónica.....	129
4.4.4.3. Caracterización estructural	130
4.5. DISCUSIÓN	139
4.5.1. Caracterización de las fases	139
4.5.2. Caracterización de los cementos.....	139
4.5.3. Caracterización de las adiciones.....	141
4.5.4. Caracterización de los aditivos	141
4.6. CONCLUSIONES PARCIALES	145
4.6.1. Caracterización de las fases	145
4.6.2. Caracterización de los cementos.....	145
4.6.3. Caracterización de las adiciones.....	147
4.6.4. Caracterización de los aditivos	147
BIBLIOGRAFÍA	148

CAPÍTULO 5. COMPATIBILIDAD ADITIVOS PCE-CEMENTOS

5.1. INTRODUCCIÓN	153
5.1.1. Adsorción de aditivos PCE sobre las fases sintéticas C_3S y C_3A , cementos y adiciones minerales.....	154
5.1.2. Potencial zeta de las suspensiones de fases sintéticas C_3S y C_3A , cementos y adiciones minerales.....	155
5.1.3. Efecto de la incorporación de aditivos PCE en la reología de las pastas de cemento	155
5.2. EXPERIMENTAL.....	158
5.2.1. Determinación de la adsorción de aditivos PCE.....	158
5.2.2. Variación del potencial zeta de las suspensiones de fases del cemento, cementos y adiciones minerales por incorporación de aditivos PCE	161
5.2.3. Influencia de los aditivos PCE en la reología de las pastas de cemento	162

5.3. RESULTADOS.....	164
5.3.1. Adsorción de aditivos PCE sobre las fases sintéticas C_3S y C_3A , cementos y adiciones minerales	164
5.3.1.1. Fases sintéticas del cemento: C_3S y C_3A	164
5.3.1.2. Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura	166
5.3.1.3. Cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles	168
5.3.1.4. Cementos con diferentes adiciones minerales	170
5.3.1.5. Cementos con diferente composición mineralógica.....	173
5.3.1.6. Adiciones minerales	174
5.3.2. Variación del potencial zeta de las suspensiones de fases del cemento, cementos y adiciones minerales por incorporación de aditivos PCE	176
5.3.2.1. Fases sintéticas del cemento: C_3S y C_3A	176
5.3.2.2. Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura	178
5.3.2.3. Cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles	179
5.3.2.4. Cementos con diferentes adiciones minerales	180
5.3.2.5. Cementos con diferente composición mineralógica	181
5.3.2.6. Adiciones minerales	183
5.3.3. Influencia de los aditivos PCE en la reología de las pastas de cemento	184
5.3.3.1. Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura	185
5.3.3.1.1. Determinación de los parámetros reológicos	185
5.3.3.1.2. Determinación de la fluidez de las pastas.....	189
5.3.3.2. Cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles	190
5.3.3.2.1. Determinación de los parámetros reológicos	190
5.3.3.2.2. Determinación de la fluidez de las pastas.....	193
5.3.3.3. Cementos con diferentes adiciones minerales	195

5.3.3.3.1.	Determinación de los parámetros reológicos.....	195
5.3.3.3.2.	Determinación de la fluidez de las pastas	199
5.3.3.4.	Cementos con diferente composición mineralógica	201
5.3.3.4.1.	Determinación de los parámetros reológicos.....	201
5.3.3.4.2.	Determinación de la fluidez de las pastas	203
5.4.	DISCUSIÓN	205
5.4.1.	Influencia de la estructura de los aditivos en la compatibilidad entre aditivos PCE y pastas de cemento	205
5.4.2.	Compatibilidad entre aditivos PCE y cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura	210
5.4.3.	Compatibilidad entre aditivos PCE y cementos con diferente contenido en C ₃ A cristalino y sulfatos solubles	212
5.4.4.	Compatibilidad entre aditivos PCE y cementos con diferentes adiciones minerales.....	217
5.4.5.	Compatibilidad entre aditivos PCE y cementos con diferente composición mineralógica.....	222
5.5.	CONCLUSIONES PARCIALES	226
	BIBLIOGRAFÍA	230

CAPÍTULO 6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

6.1.	INTRODUCCIÓN	237
6.2.	EXPERIMENTAL.....	238
6.2.1.	Efecto de aditivos PCE en el proceso de hidratación de pastas de cemento	238
6.2.2.	Efecto de los aditivos en la mineralogía y en el entorno de Si y Al de los productos de hidratación	239
6.2.2.1.	Mineralogía de las pastas hidratadas	239

6.2.2.2. Estudio del entorno del Si y Al en los cementos anhidros y sus pastas	240
6.3. RESULTADOS	240
6.3.1. Efecto de aditivos PCE en el proceso de hidratación de pastas de cemento	240
6.3.1.1. Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura	240
6.3.1.2. Cementos con diferente contenido en C ₃ A cristalino y sulfatos solubles	243
6.3.1.3. Cementos con diferentes adiciones minerales	245
6.3.1.4. Cementos con diferente composición mineralógica	249
6.3.2. Efecto de los aditivos en la mineralogía y en el entorno de Si y Al de los productos de hidratación	250
6.3.2.1. Mineralogía de las pastas hidratadas.....	251
6.3.2.1.1. Difracción de Rayos X.....	251
6.3.2.1.2. FTIR	257
6.3.2.2. Estudio del entorno del Si y Al de los cementos anhidros y sus pastas hidratadas.....	262
6.4. DISCUSIÓN	271
6.4.1. Efecto de aditivos PCE en el proceso de hidratación de pastas de cemento.....	272
6.4.1.1. Influencia de la estructura de los aditivos.....	272
6.4.1.2. Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura	274
6.4.1.3. Cementos con diferente contenido en C ₃ A cristalino y sulfatos solubles	274
6.4.1.4. Cementos con diferentes adiciones minerales	275
6.4.1.5. Cementos con diferente composición mineralógica	277
6.4.2. Efecto de los aditivos en la mineralogía y en el entorno de Si y Al de los productos de hidratación	278
6.4.2.1. Cementos basados en silicatos	278
6.4.2.2. Cementos de aluminato de calcio	281
6.5. CONCLUSIONES PARCIALES	284
BIBLIOGRAFÍA	285

CAPÍTULO 7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

7.1. INTRODUCCIÓN.....	293
7.2. EXPERIMENTAL.....	294
7.2.1. Efecto de los aditivos PCE en la preparación de morteros.....	294
7.2.2. Determinación de la microestructura y comportamiento mecánico de los morteros	294
7.2.2.1. Determinación de la porosidad y resistencias mecánicas de probetas de los morteros.....	294
7.2.2.2. Determinación del contenido de aire en el mortero fresco	295
7.2.2.3. Caracterización microestructural de los morteros por SEM/EDX	296
7.2.3. Durabilidad de morteros frente a ciclos hielo-deshielo	296
7.3. RESULTADOS	297
7.3.1. Efecto de los aditivos PCE en la preparación de morteros.....	297
7.3.2. Determinación de la microestructura y comportamiento mecánico de los morteros	299
7.3.2.1. Determinación de la porosidad y resistencias mecánicas de probetas de los morteros.....	299
7.3.2.2. Determinación del contenido de aire en el mortero fresco	302
7.3.2.3. Caracterización microestructural de los morteros por SEM/EDX	303
7.3.3. Durabilidad de morteros frente a ciclos hielo-deshielo	309
7.4. DISCUSIÓN	311
7.4.1. Cementos basados en Pórtland	311
7.4.2. Cementos de Aluminato de Calcio (CAC)	315
7.5. CONCLUSIONES PARCIALES	316
BIBLIOGRAFÍA	318

**CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES FINALES
Y LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DE FUTURO**

8.1. CONCLUSIONES FINALES..... 323

8.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DE FUTURO..... 329

ANEXOS

ANEXOS 333

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Desde el comienzo de la Historia, los constructores de las civilizaciones más antiguas trataron de encontrar compuestos que mantuvieran unidos los bloques o las piedras que utilizaban en edificaciones y obras civiles, utilizando para ello, barro, arcilla o una mezcla de cal y arena. En el periodo Neolítico, en Çatal-Huyuk, (en la actual Turquía) durante el milenio IX a.C., encontramos ya guarnecidos de yeso y cal, con restos de pinturas al fresco. Posteriormente, hacia el 7000 a.C. se utilizaron hormigones de yeso en los suelos de Yiftah'el (Israel) y hacia el tercer milenio a.C. en el Antiguo Egipto, se utilizaron morteros de yeso en la construcción de las pirámides (L.M. Snell *et al.* 2000).

La cal apagada [hidróxido cálcico, Ca(OH)_2] fue utilizada por griegos y romanos en muchas de sus construcciones. Esta cal se obtiene calcinando piedra caliza, fundamentalmente carbonato cálcico (CaCO_3) a unos 900 °C, para obtener cal viva (óxido de calcio, CaO). A continuación, se apaga la cal, es decir, se la hace reaccionar con agua, para obtener cal apagada. Esta cal, en contacto con el ambiente, va perdiendo agua y se va carbonatando por reacción con el CO_2 atmosférico, formándose de nuevo carbonato cálcico (CaCO_3), lo que provoca el endurecimiento del material.

Desgraciadamente, los morteros de cal apagada tendían a agrietarse, por lo que finalmente encontraron un conglomerante más conveniente, basado en cal finamente molida, arena y un material volcánico obtenido en las inmediaciones de la ciudad italiana de Pozzuoli (de donde procede el nombre de puzolana), que fraguaba y endurecía al añadirle agua. Este cemento hidráulico, poseía mayores resistencias mecánicas y fraguaba tanto al aire como bajo el agua, y fue empleado por los romanos en la construcción del Panteón y del Coliseo, y continuó utilizándose hasta finales del siglo XVIII.

1. INTRODUCCIÓN

A mediados del siglo XVIII, el gobierno inglés encargó a John Smeaton edificar el faro de Eddystone, que debía emplazarse en la costa de Cornwall. Los faros anteriores en este punto habían sido destruidos por las tormentas y por el mar. Smeaton hizo experimentos con cales hidráulicas preparadas calcinando calizas y arcillas para eliminar agua y CO₂. De este modo obtuvo un producto superior al cemento puzolánico-romano y resistente al agua del mar.

En 1824, Joseph Aspdin obtuvo la patente en Gran Bretaña para fabricar cemento Portland, basado en un procedimiento propuesto en 1817 por Louis-Joseph Vicat que realizó las primeras pruebas de cocción de mezclas de arcillas y calizas. Al producto lo denominó cal hidráulica (Chinchón Yepes S., *et al.* 2004). En 1845, Johnson ajustó la temperatura de cocción del proceso y la elevó hasta 1.400 °C logrando la sinterización del material y produciendo por primera vez el cemento Portland actual.

De manera análoga, la utilización de aditivos en estos cementos u hormigones se remonta a épocas anteriores a los romanos, donde se utilizaba la sangre como agente aireante, el tocino y la leche de cabra como fluidificantes, y la orina y la clara de huevo como retardantes de los tiempos de fraguado. Hay constancia de que en el siglo IX se empleó sangre en los morteros de la catedral de Rochester y en el XVI se utilizó orina en los de la catedral de Ruen. En algunas zonas andaluzas se guardaban pelos de las barberías para ser usados en morteros. En cualquier caso, su uso era empírico, sin ningún fundamento químico y no fue hasta finales del siglo XIX y principios del XX cuando se empezaron a desarrollar y sintetizar aditivos comerciales empleándose de una manera más rigurosa.

1.2. CEMENTO PORTLAND

El cemento Portland es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido, que amasado convenientemente con agua, forma una pasta que fragua y endurece en función de una serie de reacciones y procesos de hidratación y, que una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua (UNE EN 197-1:2000).

1.2.1. Fabricación y composición

El cemento Portland se obtiene por molienda conjunta del *clínker*, de un regulador de fraguado [generalmente el sulfato cálcico dihidrato o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)] y adiciones. Los materiales utilizables, que están normalizados como adiciones, son las escorias vítreas de horno alto, los esquistos calcinados, el humo de sílice, las puzolanas naturales, las cenizas volantes y la caliza.

El *clínker*, componente fundamental del cemento Portland, está formado por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferrito aluminatos de calcio, que se obtiene por cocción hasta sinterización de una mezcla homogénea y debidamente dosificada de calizas y arcillas denominada crudo, en un horno hasta temperaturas de 1.450-1.500 °C (Taylor, H.F.W. 1978). En el proceso de fabricación del *clínker*, las calizas aportan principalmente el óxido de calcio (CaO) y las arcillas, los óxidos de silicio (SiO_2), de aluminio (Al_2O_3) y de hierro (Fe_2O_3). Se utilizan además arena, cenizas de pirita o caolín como correctores de las proporciones necesarias de SiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 , respectivamente.

En el proceso de clínterización, entre 550 y 1.000 °C se produce la deshidratación de las arcillas y posterior disociación en los correspondientes óxidos, así como la descarbonatación de las calizas. Entre 1.000 y 1.250 °C tiene lugar la formación por reacción en estado sólido de los compuestos C_2S , C_3A , C_2AS , C_{12}A_7 y C_4AF . A temperaturas superiores a 1.250 °C se forma, a velocidad lenta, C_3S por reacción en estado sólido entre el C_2S y el CaO . A partir del eutéctico del sistema cuaternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a 1.338 °C se produce la fusión parcial de C_3A , C_4AF junto con una porción de C_2S , C_3S y CaO formando una fase líquida que facilita el transporte de iones, incrementando la velocidad de formación de C_3S . De esta manera entre 1.400 y 1.450 °C, una parte del C_2S formado reacciona con la cal restante para producir $\text{C}_3\text{S}_{\text{ss}}$ con cierta cantidad de iones en disolución sólida. El proceso se considera acabado cuando no queda CaO libre (Taylor, H.F.W. 1978).

1. INTRODUCCIÓN

La composición química del *clínker* se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición química del *clínker* de cemento Portland

Óxidos	Proporción en el <i>clínker</i>
CaO	60-69 %
SiO ₂	18-24 %
Al ₂ O ₃	4-8 %
Fe ₂ O ₃	1-8 %
MgO	1-5 %
Minoritarios (Óxidos de Ti, Zn, Na, K, Mn...)	< 8,5 %

La composición mineralógica del *clínker* se presenta en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Fases mineralógicas que componen el *clínker* de cemento Portland

Nombre	Composición	Proporción en el <i>clínker</i> de cemento Portland
Silicato tricálcico o C ₃ S (alita)	3CaO·SiO ₂ o (Ca ₃ SiO ₅)	50-70 %
Silicato bicálcico o C ₂ S (belita)	2CaO·SiO ₂ o (Ca ₂ SiO ₄)	15-25 %
Aluminato tricálcico o C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃ o (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	5-15 %
Ferrito-aluminato tetracálcico o C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ o (Ca ₄ Al ₂ O ₁₀ Fe ₂)	5-15 %

Los componentes minerales principales del *clínker* se encuentran formando una masa de cristales microscópicos incluidos en una masa vítrea que varía entre el 8 y el 20 %. El porcentaje de fase amorfa es variable según la composición y velocidad de enfriamiento que haya sufrido el *clínker*.

Ninguna de las fases mayoritarias del *clínker* tiene una composición definida, sino que están modificadas por la disolución sólida de otros elementos, tales como óxidos de sodio y potasio u otros componentes minoritarios. La fase principal del *clínker* de cemento Portland es el silicato tricálcico (C₃S_{ss}), con incorporación de óxidos (principalmente Al₂O₃ y MgO), denominándose entonces “alita”. El C₃S puede presentarse con diferentes formas polimórficas: cuando se encuentra puro es triclinico,

pero con la incorporación de otros elementos y a altas temperaturas, puede transformarse en monoclinico o trigonal.

Lo mismo ocurre con el silicato bicálcico (C_2S_{ss}) o belita, que puede encontrarse en diferentes formas polimórficas (α , α' , β o γ) y que en el *clínker* se encuentra generalmente estabilizada en la forma metaestable β por la inclusión de iones extraños en la red cristalina (principalmente K^+ , Mg^{2+} y Al^{3+}) (Taylor, H.F.W. 1978).

El C_3A es una fase del cemento que puede presentar diferentes formas polimórficas (cúbica, ortorrómbica y monoclinica), no existiendo transformación entre ellas. Cuando la cantidad de Na_2O (en porcentaje en peso) se encuentra entre el 0 y el 4 % la forma cristalina es la cúbica, entre el 3 y el 8 % la forma es ortorrómbica y entre el 5 y el 7 % la forma es monoclinica. El potasio también puede introducirse en la red cristalina, pero la sustitución no es tan fácil como con el sodio, aunque puede verse favorecida en presencia de SiO_2 y Fe_2O_3 (Regourd, M. 1983). El C_3A es la fase más reactiva con el agua y tiene una importancia fundamental en las primeras fases de la hidratación y en la reología de la pasta de cemento Portland (Jawed, J. *et al.* 1983; Odler, I. 1998).

La fase ferrítica es una disolución sólida de composición variable, y fórmula [1.1]:

$$C_2A_{(1-x)} F_x \quad \text{Fórmula [1.1]}$$

donde x puede variar desde 1 a 0,33, y con extremos comprendidos entre el C_2F ($2CaO \cdot Fe_2O_3$) y el hipotético C_2A ($2CaO \cdot Al_2O_3$), donde el componente que más frecuentemente se encuentra en el clínker Portland es el C_4AF , y en ocasiones el C_6AF_2 .

Como fases minoritarias pueden presentarse CaO , debido a una mala sinterización o a un exceso de caliza en la dosificación del crudo de cemento, y el MgO o periclasa, ambos no deseables porque su hidratación origina productos de naturaleza expansiva en el cemento endurecido. Además, se pueden encontrar sulfatos alcalinos que se forman a partir del azufre que contienen las materias primas o los combustibles utilizados y los álcalis presentes en el crudo (Jackson, P.J. 1988).

1.2.2. Cementos comunes. Clasificación y componentes

Se consideran cementos comunes los definidos en la norma UNE-EN 197-1:2000 y se clasifican en cinco tipos que se presentan en la Tabla 1.3.

1.2.2.1. Clasificación de los cementos

La Norma UNE-EN 197-1:2000 establece la siguiente clasificación de los cementos comunes (Tabla 1.3):

- CEM I o cemento Portland: Aquellos constituidos por al menos el 95 % de *clínker*.
- CEM II: Con un contenido de adiciones entre el 6 y el 35 %. Las adiciones pueden ser escorias vítreas de horno alto, humo de sílice, puzolanas, cenizas volantes, esquistos calcinados o caliza. Poseen el sufijo A cuando el porcentaje de adición es del 6 al 20 % y B cuando está comprendido entre el 21 y el 35 %.
- CEM III: Son los cementos con un porcentaje de escorias vítreas de horno alto entre el 36 y el 95 %. El sufijo A indica una proporción de escoria entre el 36 y el 65 %, B si es del 66 al 80 % y C si está entre el 81 y el 95 %.
- CEM IV: Son los cementos puzolánicos, con un contenido entre el 11 y el 55 % de humo de sílice, cenizas volantes o puzolanas. Los marcados como A tienen entre el 11 y el 35 % de adición y los B entre el 36 y el 55 %.
- CEM V o cementos compuestos: Están constituidos por una mezcla de diferentes adiciones entre el 18 y el 50 %. Los marcados como A tienen entre el 18 y el 30 % de adición, y los B entre el 31 y el 50 %.

Tabla 1.3. Cementos comunes. Norma UNE-EN 197-1:2000

Tipos	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa)										
			Componentes principales										Constit. Minorit
			K	S	D	Puzolana		Cenizas volantes		T	Caliza		
						P	Q	V	W		L	LL	
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Cemento Portland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Cemento Portland con puzolana	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/AQ	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/BQ	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/AV	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/BV	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
		CEM II/AW	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/BW	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Cemento Portland con esquistos calcinados	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
	Cemento Portland con caliza	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Cemento Portland mixto	CEM II/A-M	80-94	<----- 6-20 ----->									0-5
		CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->									0-5
CEM III	Cemento con escorias de horno alto	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Cemento puzolánico	CEM IV/A	65-89	—	<----- 11-35 ----->					—	—	—	0-5
		CEM IV/B	45-64	—	<----- 36-55 ----->					—	—	—	0-5
CEM V	Cemento Compuesto	CEM V/A	40-64	18-30	—	<---- 18-30 ---->			—	—	—	—	0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	—	<----- 31-50 ----->			—	—	—	—	0-5

K-Clínker; S-Escoria de horno alto; D-Humo de Sílice; P-Puzolana Natural; Q-Puzolana natural calcinada; V-Ceniza volante silícea; W-Ceniza volante calcárea; T-Esquistos calcinados; L-Calizas con un contenido en carbono orgánico total inferior al 0,5 % en masa; LL-Calizas con un contenido en carbono orgánico total inferior al 0,2 % en masa

1. INTRODUCCIÓN

Otros tipos de cementos, no presentes en la Tabla 1.3, son los cementos con características especiales, entre los que se encuentran:

- Cementos resistentes a los sulfatos: Son aquellos cementos comunes con características adicionales definidos en las normas UNE 80303-1:2001 y UNE 80303-1/1M: 2006. Se expresan con las siglas SR y son cementos con un contenido en C_3A menor o igual al 5 %, y un contenido de $C_3A + C_4AF$ menor o igual al 22 % para cementos de tipo I.
- Cementos resistentes al agua de mar: Son aquellos cementos comunes con características adicionales definidos en las normas UNE 80303-2:2001 y UNE 80303-2/1M: 2006. Se expresan con las siglas MR y son cementos con un contenido en C_3A comprendido entre el 5 y el 10 %, y un contenido de $C_3A + C_4AF$ entre el 22 y el 25 % dependiendo del tipo de cemento.
- Cementos con bajo calor de hidratación: Son aquellos definidos en la norma UNE-EN 14216 y se expresan con las siglas BC, y que desarrollan un calor de hidratación igual o inferior a 270 J/g a los 7 días.
- Cementos blancos: Son aquellos tipos y subtipos de los cementos comunes especificados en la norma UNE-EN 197-1:2000, y que son recogidos en la norma 80305:2001. Cumplen con la característica adicional de blancura (UNE 80117) ($L^* \geq 85.0$), donde L es el valor de luminosidad según la escala Cielab. Presentan bajos contenidos de Fe_2O_3 en su composición.

Además de por su composición, cada cemento se clasifica atendiendo a su clase resistente a los 28 días después del fraguado, así como a la clase de resistencia inicial normal (N) o de alta resistencia inicial (R) (RC-08 2008) de acuerdo la norma UNE-EN 197-1:2000 (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Clase resistente de los cementos. Norma UNE-EN 197-1:2000

Clase resistente	Resistencia a compresión N/mm ² (MPa) (según UNE-EN 196-1)			
	Resistencia inicial (2 y 7 días)		Resistencia normal (28 días)	
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5 R	≥ 10,0	-		
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5
42,5 R	≥ 20,0	-		
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-
52,5 R	≥ 30,0	-		

1.2.2.2. Componentes. Adiciones

Los cementos comunes están formados por *clínker* Portland, regulador de fraguado y, en la mayor parte de los casos, adiciones activas, que son materiales inorgánicos con características puzolánicas o con hidraulicidad latente. Además, también pueden contener adiciones como la caliza.

Las adiciones se incorporan a los cementos sustituyendo parcialmente al *clínker* lo que contribuye positivamente a reducir las elevadas emisiones de CO₂ generadas en su producción, así como a disminuir el consumo energético que su fabricación implica, pero además, estas adiciones pueden conferir a los cementos propiedades mejoradas con respecto al cemento Portland puro.

La Figura 1.1 muestra la composición de diferentes adiciones en el sistema ternario CaO-Al₂O₃-SiO₂.

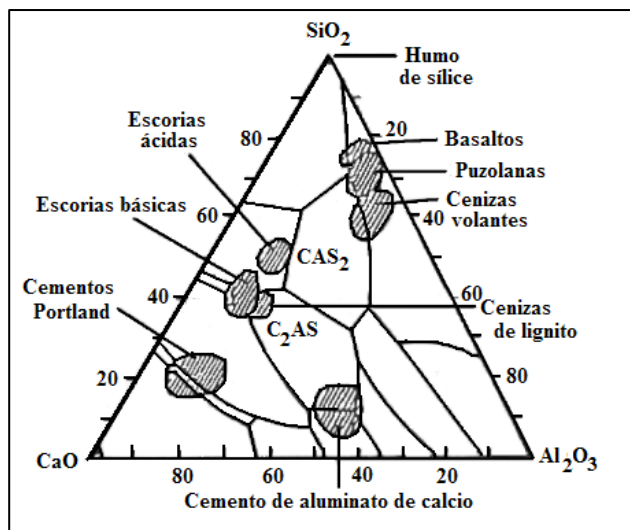


Figura 1.1. Diagrama $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

1.2.2.2.1. Materiales puzolánicos

Son materiales de naturaleza silíceo y aluminosa que por sí solos no poseen valor cementante. Sin embargo, reaccionan con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ originado por la hidratación del *clínker* dando lugar a compuestos con propiedades cementantes. En este grupo, podemos encontrar las puzolanas naturales (generalmente rocas de origen volcánico) y las artificiales, entre las que destacan las cenizas volantes y el humo de sílice. Otras puzolanas artificiales usadas como adiciones activas pueden ser las arcillas activadas o calcinadas artificialmente (esquistos calcinados) y cenizas de residuos agrícolas como las de la cáscara de arroz o de la caña de azúcar (Jackson, P.J. 1998).

Las cenizas volantes resultan de la combustión del carbón mineral pulverizado en las centrales térmicas. Se definen como un polvo fino de partículas, principalmente de forma esférica y no cristalina (Figura 1.2), las cuales poseen propiedades puzolánicas y cuya composición química se basa principalmente en SiO_2 y Al_2O_3 (UNE 197-1 2000).

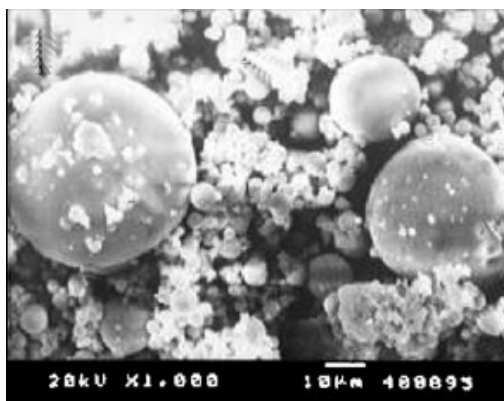


Figura 1.2. Microfotografía de una ceniza volante (Fernández-Jimenez, A. *et al.* 2005)

Según su composición química pueden clasificarse en silicoaluminosas con bajo contenido en CaO ($< 10\%$) (Clase F según ASTM C 618) y silicocalcáreas con alto contenido en CaO ($> 10\%$) (Clase C). Tienen también cantidades variables de Fe_2O_3 , MgO, Na_2O y otros óxidos. Las cenizas silicoaluminosas también contienen fases cristalinas inactivas como el cuarzo o la mullita. El contenido aproximado de cada óxido en los diferentes tipos de cenizas volantes se muestra en la Tabla 1.5 (Massazza, F. 1998).

Tabla 1.5. Composición química de cenizas volantes

Componente	Contenido aproximado (% en peso)	
	Silicoaluminosas $< 10\%$ CaO (Clase F)	Silicocalcáreas $> 10\%$ CaO (Clase C)
SiO_2	51-55	38-52
CaO	1,5-7,0	12-45
Al_2O_3	24-28	15-24
Fe_2O_3	6-8	4-8
MgO	1-2	2-6
R_2O (R=Na o K)	2,5-3,5	2,5-3,5

El humo de sílice es el resultado de la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón mineral en un horno de arco eléctrico, durante la producción del silicio o de aleaciones de ferrosilicio. El humo de sílice consiste en partículas esféricas vítreas con una elevada superficie específica cuya composición química se basa fundamentalmente en SiO_2 ($> 90\%$). Presenta unas características puzolánicas muy elevadas.

1. INTRODUCCIÓN

1.2.2.2.2. Materiales hidráulicos

Son materiales que pueden reaccionar directamente con el agua y generar productos de reacción cohesivos. Entre éstos, destacan las escorias vítreas de horno alto, las cuales son materiales vítreos resultado de la combinación de la ganga ácida fundida procedente de procesos siderúrgicos y de las cenizas de azufre del coque con la cal y la magnesia procedentes de las calizas utilizadas como fundentes. Poseen una composición similar al *clínker* de cemento Portland pero con una menor cantidad de CaO. Las escorias vítreas de horno alto poseen actividad hidráulica latente, es decir, que finamente molidas y amasadas con agua son capaces de fraguar y endurecer, pero esta capacidad hidráulica está muy atenuada y se manifiesta con lentitud. La composición química de las escorias de horno alto varía entre los límites reflejados en la Tabla 1.6 (Puertas, F. 1993).

Tabla 1.6. Composición química de las escorias vítreas de horno alto

Componente	% en peso
CaO	30-50
SiO ₂	27-40
Al ₂ O ₃	5-33
Fe ₂ O ₃	< 1-3
MgO	1-21
S ²⁻	< 3
Na ₂ O + K ₂ O	1-3
MnO ₂	< 2

1.2.2.2.3. Caliza

La caliza como adición está compuesta principalmente de carbonato de calcio en forma de calcita, y que molida junto con el *clínker* Portland en las proporciones adecuadas, puede afectar favorablemente a las propiedades y comportamiento de los morteros y hormigones. Su acción principal es de carácter físico-químico, modificando la dispersión, trabajabilidad, hidratación, retención de agua, etc., de los sistemas

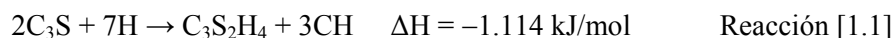
cementantes (Jackson, P.J. 1998), aunque también hay referencias de su interacción con los componentes del cemento (Tsivilis, S. *et al.* 1999).

1.2.3. Hidratación del cemento Portland

La hidratación del cemento Portland es una secuencia de reacciones químicas entre los componentes minerales del *clínker*, el sulfato cálcico y el agua. Estas reacciones se producen de manera simultánea, a diferentes velocidades e influenciándose unas sobre otras. Este proceso conduce finalmente al fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento (Jawed, J. *et al.* 1983).

1.2.3.1. Hidratación del silicato tricálcico

El silicato tricálcico es el componente mayoritario y más importante del cemento Portland. El C_3S reacciona rápidamente con el agua obteniéndose como productos de hidratación $Ca(OH)_2$, o portlandita (CH), y un silicato cálcico hidratado semicristalino denominado gel C-S-H, cuya relación molar Ca/Si está entre 0,7 y 2,3. Ver reacción [1.1]:



Esta reacción no describe la estequiometría de manera exacta, ya que el gel C-S-H no tiene una composición definida, sino que es un material pobremente cristalino de composición variable, mientras que la portlandita es un compuesto cristalino y de composición fija.

La reacción de hidratación del C_3S , de acuerdo a los resultados obtenidos mediante calorimetría de conducción isoterma y al análisis del Ca^{2+} presente en la fase acuosa, puede dividirse en las siguientes etapas (Figura 1.3) (Jawed, J. *et al.* 1983):

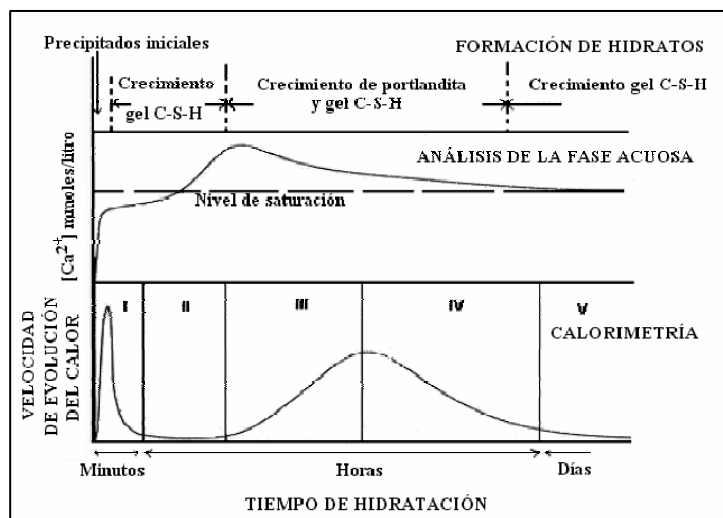


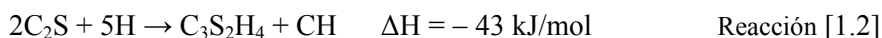
Figura 1.3. Reacciones de hidratación del C_3S

- Periodo de pre-inducción (I): Inmediatamente después de entrar en contacto con el agua, los iones Ca^{2+} y Si^{4+} del C_3S pasan a la disolución originándose un importante desprendimiento de calor. La concentración de Si^{4+} va disminuyendo a los pocos minutos, mientras que la de Ca^{2+} aumenta progresivamente. Comienza la formación de un gel C-S-H primario. La duración de este periodo es de unos pocos minutos.
- Periodo de inducción (II): La velocidad de reacción disminuye de manera significativa y la liberación de calor se reduce drásticamente. La concentración de iones Ca^{2+} y OH^- en disolución acuosa aumenta, pero no de manera lineal, hasta niveles de sobresaturación. Al final del periodo de inducción, comienza la precipitación de portlandita (CH). El gel C-S-H continúa formándose en mayores cantidades. La duración de este periodo es de unas horas.
- Periodo de aceleración (III): El descenso en la concentración de iones Ca^{2+} en la disolución provoca un nuevo aumento de la velocidad de disolución del C_3S y un aumento del calor desprendido. El mecanismo que controla la cinética de reacción es la velocidad de disolución del C_3S y la velocidad de crecimiento de los cristales de CH. La duración del periodo es de entre 3 y 12 horas.

- Periodo de deceleración (IV): Se produce un descenso en la velocidad de liberación de calor. En esta etapa, el mecanismo controlante es la difusión de iones Ca^{2+} y Si^{4+} a través de la capa de gel C-S-H formada alrededor de los granos de C_3S .
- Difusión (V): Durante esta etapa se produce la condensación y densificación del gel C-S-H con un mayor grado de polimerización. Continúa el crecimiento de cristales de CH.

1.2.3.2. Hidratación del silicato bicálcico

La hidratación del C_2S es muy similar a la del C_3S , pues los productos resultantes son los mismos, aunque la velocidad de la reacción y el desarrollo microestructural se produce a una velocidad veinte veces menor. Ver reacción [1.2].



El calor de hidratación es mucho menor que en el caso del C_3S , lo que es lógico puesto que esta fase se forma a menor temperatura. Por otra parte, las resistencias que alcanzan los productos de hidratación son semejantes o superiores a los que se originan a partir de la hidratación del C_3S , pero a tiempos mayores.

1.2.3.3. Hidratación del aluminato tricálcico

Aunque la cantidad de C_3A en un cemento es pequeña en comparación con la de los silicatos (ver Tabla 1.2), su hidratación es de gran interés debido a su alta reactividad con el agua, dando lugar a un endurecimiento casi instantáneo de la pasta. Para evitar este fraguado instantáneo es necesario incorporar un regulador de fraguado (sulfato cálcico) al *clínker* del cemento. El aluminato tricálcico es, por tanto, el componente que ejerce una mayor influencia en los primeros momentos del proceso de hidratación, así como en la reología de pastas. Su hidratación es diferente según haya o no presencia de sulfatos.

1. INTRODUCCIÓN

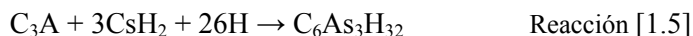
Hidratación en ausencia de sulfatos: Al entrar en contacto con el agua, el C_3A reacciona y se produce la formación de aluminatos cálcicos hidratados hexagonales metaestables C_4AH_{19} y C_2AH_8 , de acuerdo a la reacción [1.3]:



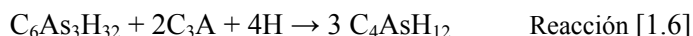
Estos hidratos forman una barrera de protección sobre las partículas de C_3A anhidras reduciendo la intensidad reactiva. La conversión de estos hidratos hexagonales a cúbicos, rompe esta barrera y la hidratación se vuelve a producir con rapidez. Esta conversión se produce según la reacción [1.4]. El aumento de la temperatura acelera la conversión y por encima de 80 °C se forman directamente los cristales cúbicos.



Hidratación en presencia de sulfatos: En presencia de sulfato cálcico dihidratado o yeso, el C_3A forma etringita [$C_6As_3H_{32}$ ($6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$) o AFt] como principal producto de reacción, de acuerdo a la reacción [1.5].



A medida que la hidratación progresa, si la cantidad de sulfato cálcico es insuficiente, y hay C_3A en exceso, la etringita formada previamente se vuelve inestable originando monosulfoaluminato cálcico hidratado [C_4AsH_{12} ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$) o AFm], según la reacción [1.6]



En general, se considera que la reactividad del C_3A decrece con el contenido de Na_2O en sus cristales; siendo la fase cúbica más reactiva que la fase ortorrómbica y ésta a su vez que la fase monoclinica.

1.2.3.4. Hidratación del ferrito-aluminato tetracálcico

La hidratación de la fase ferrítica es muy similar a la del C_3A , tanto en presencia como en ausencia de yeso, pero ocurre a una velocidad mucho menor. En presencia de yeso se forma una etringita con hierro incorporado en su estructura que, a medida que se van consumiendo los sulfatos puede evolucionar a una especie tipo monosulfoaluminato cálcico hidratado.

1.2.4. Proceso de hidratación del cemento Portland

1.2.4.1. Mecanismo de hidratación del cemento Portland

La hidratación del cemento Portland es un proceso exotérmico en el que se producen de manera simultánea, pero a diferente velocidad, las reacciones de hidratación de las diferentes fases del *clínker*, con el agua y el yeso, y cada reacción influye a las demás. De manera global, se consideran los mismos periodos que en la hidratación del C_3S (Jawed, J. *et al.* 1983; Odler, I. 1998). Un esquema de la velocidad de evolución del calor producida durante la hidratación del cemento Portland se muestra en la Figura 1.4.

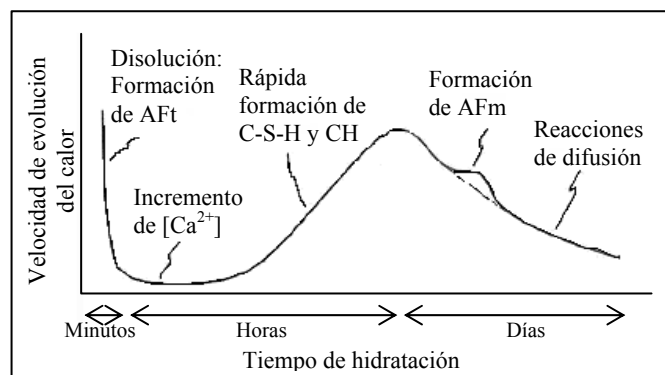


Figura 1.4. Velocidad de evolución del calor durante la hidratación del cemento Portland

- Periodo de preinducción: Cuando el cemento entra en contacto con el agua, se produce una rápida disolución de los minerales del *clínker* (principalmente C_3S y C_3A), así

1. INTRODUCCIÓN

como de los sulfatos presentes en el cemento. Las especies iónicas pasan a la fase líquida, produciéndose, por lo tanto, un aumento de la concentración de AlO_4^{5-} , SiO_4^{4-} y Ca^{2+} y los iones SO_4^{2-} procedentes del yeso y los sulfatos alcalinos. En los primeros minutos se produce una hidratación inicial del C_3S , así como la formación de AFt por reacción del C_3A con el yeso y el agua. Durante este periodo se desprende una gran cantidad de calor.

- Periodo de inducción: A medida que la hidratación evoluciona, la velocidad de la misma disminuye de manera significativa durante unas horas. En este periodo, la concentración de iones Ca^{2+} en la fase líquida alcanza la sobresaturación y se inicia la nucleación y crecimiento del gel C-S-H y la formación y precipitación de portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La concentración de iones SO_4^{2-} permanece constante, ya que la fracción consumida en la formación de etringita es reemplazada por la disolución progresiva de los sulfatos cálcicos.
- Periodo de aceleración: El proceso de hidratación se acelera de nuevo y es controlado por la nucleación y crecimiento de los productos de hidratación. Se forman grandes cantidades de gel C-S-H, y la portlandita continúa precipitando, produciéndose un descenso de la concentración de iones Ca^{2+} en la disolución, lo que provoca una nueva aceleración en la velocidad de disolución del C_3S , y un aumento del calor desprendido. Debido a la formación masiva de etringita, la concentración de iones SO_4^{2-} empieza a descender.
- Periodo de deceleración: Se produce una disminución de las velocidades de reacción y la etringita puede transformarse en monosulfoaluminato cálcico hidratado como consecuencia del descenso de iones sulfato en disolución. En este periodo de deceleración, la hidratación del C_2S puede empezar a ser significativa. En esta última etapa, las partículas anhidras de los silicatos están rodeadas por una densa capa de hidratos y, por lo tanto, la velocidad de reacción pasa a estar controlada por la difusión de los iones a través de dicha capa. Se produce en esta etapa la condensación y densificación del gel C-S-H.

1.2.4.2. Fase acuosa

Durante todo este proceso de hidratación, la composición de la fase acuosa del cemento se encuentra en continuo cambio. Los primeros iones que se pueden encontrar son el K^+ y el Na^+ y los correspondientes SO_4^{2-} que provienen de los sulfatos alcalinos. El contenido de estos iones puede variar debido a las diferencias de concentración de sulfatos alcalinos y a la relación agua/cemento de la mezcla. Adicionalmente, ciertas cantidades de K^+ y Na^+ pueden provenir de las fases del *clínker* (Odler, I. 1998).

Sin embargo, la concentración final de iones SO_4^{2-} depende del contenido en sulfatos cálcicos, con menor solubilidad que los sulfatos alcalinos, así como de la relación agua/cemento y del tipo de sulfato cálcico presente. La solubilidad es mayor en el hemihidrato, a continuación en el yeso y, por último, la forma menos soluble es la anhidrita. Mientras hay sulfato cálcico sin disolver, la concentración de iones SO_4^{2-} cambia muy poco, de manera que a medida que los iones sulfatos forman etringita, se van solubilizando los sulfatos cálcicos. Al cabo de pocos días de hidratación la concentración de SO_4^{2-} es prácticamente cero.

Por su parte, los iones de Ca^{2+} se producen como consecuencia de la disolución e hidratación del C_3S , C_2S , C_3A y de la cal libre y su concentración en la fase acuosa alcanza la saturación en pocos minutos. Esta concentración va descendiendo progresivamente a medida que se produce la precipitación de portlandita, etringita y gel C-S-H. Por su parte, la concentración de iones OH^- que procede de la disolución del hidróxido cálcico va aumentando, hasta que el pH de la fase acuosa de la pasta de cemento toma valores entre 12 y 13.

Por último, la concentración de los iones AlO_4^{5-} y SiO_4^{4-} permanece muy baja durante toda la hidratación del cemento.

1.2.5. Productos de hidratación del cemento

Como consecuencia de la hidratación del cemento Portland, se produce una microestructura formada por: fases sólidas, poros y agua. Las fases sólidas hidratadas, como ya se ha mencionado, son el gel C-S-H (diferentes formas morfológicas y composicionales de silicatos cálcicos hidratados), hidróxido cálcico o portlandita, y sulfoaluminatos cálcicos hidratados (etringita y fases monosulfoaluminato).

1.2.5.1. Gel C-S-H

El gel C-S-H constituye entre el 50 y el 60 % del volumen de sólidos en una pasta de cemento completamente hidratada, siendo el compuesto que aporta la mayor parte de las propiedades resistentes de la pasta de cemento endurecida (Puertas, F. *et al.* 1989).

El gel C-S-H se caracteriza por ser una fase pobremente cristalina (Figura 1.5) y tener una composición química y una morfología variable con una relación molar Ca/Si entre 0,7 y 2,3, con una media de 1,75, aunque esta relación (Ca/Si) varía con la edad de la pasta. Las diferentes morfologías y composiciones que puede presentar dependen de factores tales como la relación agua/cemento, tipo de cemento utilizado, presencia de adiciones, etc. Si la pasta contiene alguna adición tal como humo de sílice, ceniza volante, metacaolín o escoria vítrea de horno alto, el valor medio de la relación Ca/Si se reduce de manera significativa hasta valores por debajo incluso de 1 (Richardson, I.G. 1999).

Desde el punto de vista morfológico, el gel C-S-H se puede clasificar en *inner product* (*Ip*) y *outer product* (*Op*), dependiendo de si se ha formado en las proximidades de los bordes de las partículas de *clínker* o, fuera de ellos en los espacios previamente ocupados por el agua respectivamente. En general, el *Ip inner product* posee una estructura más compacta y granular, mientras que el *Op outer product* presenta una estructura más abierta y puede presentarse en forma de fibras o haces (Odler, I. 1998; Richardson, I.G. 1999; Richardson, I.G. 2008).

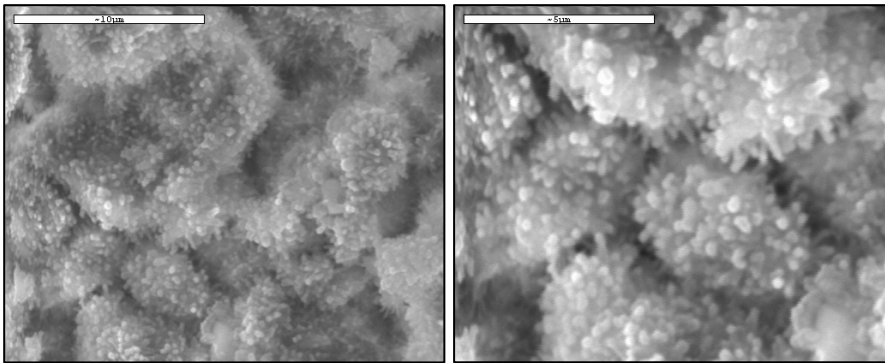


Figura 1.5. Microfotografías del gel C-S-H (Cortesía F. Puertas y M.S. Hernández)

El gel C-S-H está formado básicamente por cadenas de silicatos unidas por láminas de óxido de calcio, formando estructuras laminares. El espacio interlaminar está ocupado fundamentalmente por iones Ca^{2+} , aunque pueden presentarse iones Na^+ o moléculas de agua. Las cadenas de silicatos presentan una estructura de *dreierketten*, esto es, que se repiten a intervalos de tres tetraedros. Cada tres tetraedros, puede haber uno ausente, y de ahí la justificación para que la longitud de cadena adopte siempre valores de $3n-1$. En el cemento Portland, la mayor parte de las cadenas están constituidas por dímeros y pentámeros (Manzano, H. 2009).

La composición del gel C-S-H varía con el tiempo de hidratación y por eso se le da la fórmula genérica $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Según el modelo de Taylor (Taylor, H.F.W. 1986) el gel C-S-H tiene una estructura laminar desordenada, donde las láminas se asemejan a estructuras imperfectas de 1,4 nm tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{26}\text{H}_{18}$) (Figura 1.6.a) o de jenita ($\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{32}\text{H}_{22}$) (Figura 1.6.b), imperfecciones éstas, debidas fundamentalmente a la omisión de tetraedros de silicatos.

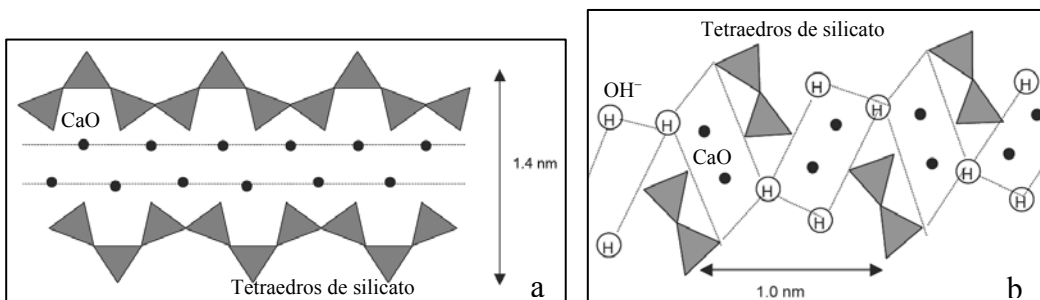


Figura 1.6. a) Estructura de la 1,4 nm tobermorita; b) estructura de la jenita

1. INTRODUCCIÓN

En cada intervalo de la estructura de 1,4 nm tobermorita, dos de los tetraedros comparten dos átomos de oxígeno con la lámina central de CaO mientras que el tercer tetraedro no está unido a esta lámina central. La diferencia entre la estructura de 1,4 nm tobermorita y jennita está en que en esta última se sustituye un tetraedro por una fila de grupos OH^- . Esta sustitución origina una ondulación de las capas de Ca-O, donde algunos de los átomos de oxígeno son compartidos con los tetraedros (Chen, J.J. *et al.* 2004).

Sin embargo, hay dos aspectos en los que el gel C-S-H difiere marcadamente de estos compuestos cristalinos:

- Su carácter pobremente cristalino.
- Las cadenas de silicato en la jennita y la tobermorita son más largas que en el gel C-S-H, donde la longitud es de 2, 5, 8... $(3n-1)$ tetraedros, incluso en pastas a largas edades.

Según el modelo de Richardson y Groves (Richardson, I.G. *et al.* 1992, 1993) (Figura 1.7), el gel C-S-H pasa a ser considerado como una “disolución sólida” de silicatos cálcicos, con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y moléculas de agua.

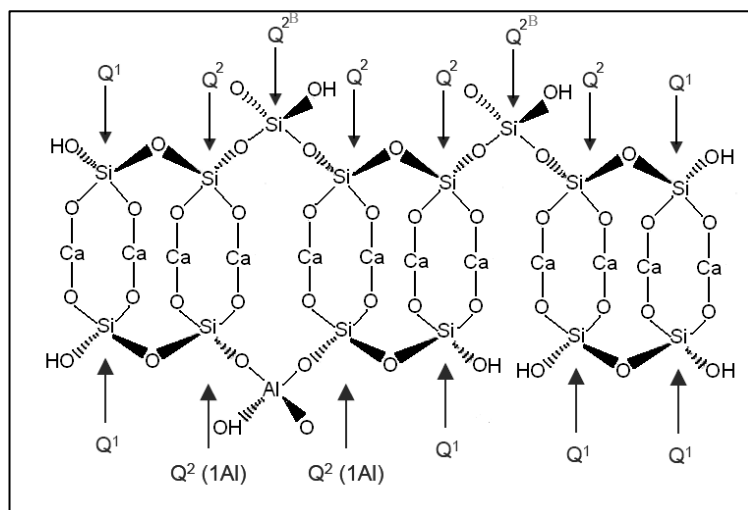


Figura 1.7. Estructura del gel C-S-H

La nomenclatura para los enlaces del silicio (Q^n), presentada en la Figura 1.7, es utilizada, entre otras, en la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN), donde Q^0 representa un tetraedro $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ aislado en forma de monómero, Q^1 un tetraedro de final de cadena, Q^{2B} tetraedro puente y Q^2 tetraedro intermedio de cadena.

Se acepta la posibilidad de que cationes trivalentes, en especial el Al^{3+} , puedan sustituir al Si^{4+} en los tetraedros puente y que el balance de cargas sea neutralizado por la incorporación de cationes alcalinos o Ca^{2+} adicional en posiciones interlaminares. Modelos posteriores han resultado ser muy similares al de Richardson y Groves, y se basan igualmente en sistemas de tipo tobermorita-jenita (Richardson, I.G. 2008). A mayor escala (entre 1 y 100 nm), el modelo más aceptado es el “modelo coloidal” de Jennings (Jennings, H.M. 2000) que indica la existencia de ciertas partículas esféricas de gel C-S-H (BBB-*Basic Building Blocks*) que flocculan para formar glóbulos. Estos glóbulos, pueden agregarse, dependiendo del grado de empaquetamiento de los glóbulos, para formar un gel de baja densidad (LD) o uno de alta densidad (HD).

Ciertos autores (Manzano, H. *et al.* 2007) estudiaron la formación de estructuras de gel C-S-H utilizando modelizaciones atomísticas, sin partir de ningún modelo estructural prefijado, identificando dos diferentes mecanismos que dependían de la relación Ca/Si y llevando a estructuras de tipo tobermorita o jenita. Por su parte, Dolado *et al.* (Dolado, J. *et al.* 2007) estudiaron la polimerización de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en presencia de iones calcio, mediante simulaciones moleculares dinámicas y concluyeron que un aumento en el contenido de calcio (relaciones Ca/Si elevadas) disminuye el grado de polimerización del gel C-S-H y evita la formación de unidades tridimensionales.

En cuanto a la posibilidad de la presencia de aluminio en geles C-S-H, en pastas de cemento, éste puede sustituir al silicio, especialmente en los tetraedros puente, dando lugar a las unidades $Q^2(1\text{Al})$. En geles C-A-S-H formados en pastas de escorias activadas alcalinamente se han descrito unidades $Q^3(0\text{Al})$ y $Q^3(1\text{Al})$ (estructuras laminares) (Palacios, M. y Puertas, F. 2006). En general, la presencia de aluminio, aumenta la longitud media de cadena del gel (Richardson, I.G. 1999) y reduce la relación Ca/Si (Fernández-Jiménez, A. y Puertas, F. 2003). Otros estudios más recientes, basados en

1. INTRODUCCIÓN

simulaciones atomísticas han llegado a conclusiones similares, así como que la presencia de aluminio en el gel favorece la presencia de estructuras laminares y tridimensionales (Manzano, H. *et al.* 2008).

1.2.5.2. Portlandita

Los cristales de hidróxido cálcico, o portlandita (CH), constituyen entre el 20 y el 25 % del volumen de sólidos de la pasta hidratada. Sus cristales, de una estequiometría muy definida, se presentan con formas planas y hexagonales (Figura 1.8) con una estructura laminar con los átomos de calcio coordinados octaédricamente con los grupos OH^- . La morfología y tamaño de los cristales de CH pueden variar dentro de la pasta, dependiendo de las condiciones de curado, relación agua/cemento (a/c), concentración de iones extraños, etc. (Odler, I. 1998; Mehta, P.M. y Monteiro, P.J.M. 2006).

La contribución de los cristales de portlandita a la resistencia del cemento es mínima, debido fundamentalmente a que las fuerzas de enlace son relativamente débiles como consecuencia del gran tamaño de los cristales y, por lo tanto, a su baja superficie específica.

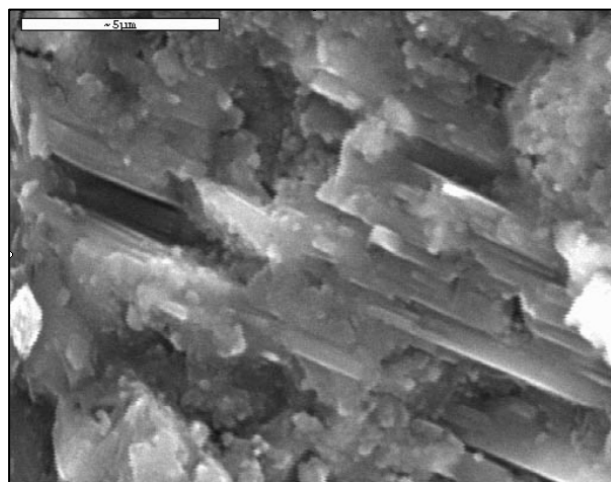


Figura 1.8. Microfotografía de los cristales de portlandita

1.2.5.3. Fases AFt y AFm

Los sulfoaluminatos cálcicos hidratados suponen entre el 15 y el 20 % del volumen de sólidos en la pasta hidratada y contribuyen en muy pequeña proporción a las resistencias del producto final. La fase AFt o etringita se presenta en forma de agujas prismáticas (Figura 1.9), mientras que la fase AFm se manifiesta en forma de cristales hexagonales (Figura 1.10). La presencia de estas fases en una pasta de cemento, lo hace vulnerable al ataque por sulfatos.

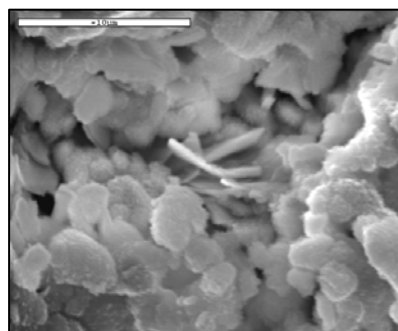
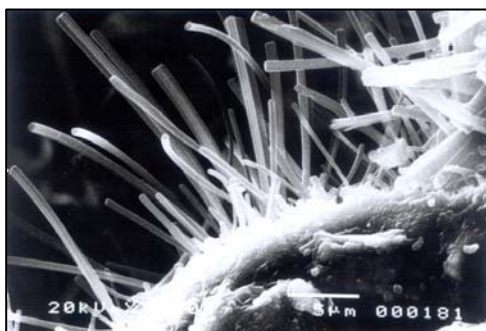


Figura 1.9. Microfotografía de la fase AFt Figura 1.10. Microfotografía de la fase AFm

La etringita se presenta con morfología de agujas. Tiene una estructura cristalina basada en columnas de composición $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, donde los iones SO_4^{2-} y las moléculas de agua se disponen en los túneles entre columnas (Figura 1.11).

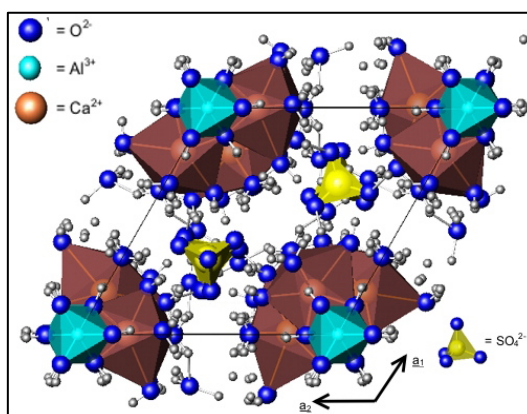


Figura 1.11. Representación esquemática de la estructura de la etringita.

(Tomada de www.gzn.uni-erlangen.de/en/applied-geosciences)

1. INTRODUCCIÓN

Tanto el C_4AH_{19} como la fase monosulfoaluminato cálcico hidratado (C_4AsH_{12}) están basadas en la misma unidad estructural $[Ca_2Al(OH)_6]^+$, de láminas hidratadas donde la diferencia es el anión que se aloja entre las láminas: OH^- para el C_4AH_{19} y SO_4^{2-} para el monosulfoaluminato cálcico hidratado, pudiendo estos aniones ser reemplazados por otros. Estos minerales pertenecen al grupo conocido como LDHs (*layered double hydroxides*) con fórmula estructural $[M^{II}M_x^{III}(OH)_6]^+ \cdot x/nA^{n-} \cdot y H_2O$ (Giraudeau, C. *et al.* 2009).

1.2.5.4. Poros

La pasta de cemento hidratada contiene un amplio rango de tamaños de poro, que se pueden clasificar (Puertas, F. *et al.* 1989; Mehta, P.M. y Monteiro, P.J.M. 2006) como:

- Poros de aire: Tienen un tamaño comprendido generalmente entre los 10 y los 200 μm , aunque pueden llegar incluso a los 2-3 mm. Poseen en general forma esférica y su origen está en la inclusión de aire durante el amasado o por aditivos aireantes. Su presencia e intercomunicación influye muy negativamente en las resistencias mecánicas.
- Poros capilares: Son el resultado de espacios libres que surgen cuando los productos de hidratación reemplazan los espacios inicialmente ocupados por el agua y el cemento. Su volumen y tamaño dependen de la relación agua/cemento y del grado de hidratación. Normalmente, se designan como macroporos a aquellos poros comprendidos entre 10 y 0,05 μm , mesoporos a los de tamaño entre 0,05 y 0,01 μm y microporos a los menores de 0,01 μm . Los macroporos, al formar una red interconectada, son probablemente los que más influyen en la permeabilidad y resistencias mecánicas. Los mesoporos y microporos son responsables de la retracción por secado. La porosidad total de una muestra depende entre otros factores, de la relación agua/cemento, presencia de aditivos, etc.

- Poros interlaminares: Son los poros asociados al gel C-S-H. Son mucho más pequeños que los poros capilares (generalmente en el rango entre 5 y 25 Å) y su volumen es independiente de la relación a/c. Su tamaño es tan pequeño que no tiene efectos negativos sobre las resistencias o permeabilidad del material, pero sí lo pueden tener sobre la estabilidad dimensional de la pasta.

1.2.5.5. Agua

El contenido de agua en la pasta hidratada es muy variable y se puede presentar en las siguientes formas:

- Agua capilar: Si se encuentra en poros de tamaño mayor que 0,05µm. Su evaporación no implica cambios de volumen, mientras que si los poros son de tamaño menor que 0,05µm, su evaporación implica retracción de la pasta.
- Agua adsorbida: Es el agua ligada a la superficie del sólido. Su eliminación se produce por el secado hasta un 30 % de humedad relativa e implica retracción.
- Agua interlaminar: Es el agua asociada al gel C-S-H. Su eliminación se produce por el secado a humedades relativas inferiores al 11 %. Su eliminación implica la retracción de la estructura del gel C-S-H.
- Agua químicamente combinada: Forma parte integral de la estructura de los productos de hidratación y su eliminación implica la desecación de los productos.

1.3. CEMENTO DE ALUMINATO DE CALCIO

El cemento de aluminato de calcio (CAC) se obtiene directamente por molienda de su *clínker*, que se produce al calcinar por encima de los 1.500 °C hasta fusión total una mezcla debidamente dosificada y perfectamente homogeneizada de rocas calizas, que aportan el CaO y de bauxitas que aportan el Al₂O₃ y el Fe₂O₃ (Robson, T.D. 1965).

1. INTRODUCCIÓN

En la Tabla 1.7 se presentan los rangos de la composición química más comunes de los cementos de aluminato de calcio (Scrivener, K.L. 2001). Como se puede observar, en el tipo común, los contenidos en CaO y Al₂O₃ se encuentran en similar proporción, sumando casi el 75 % del peso total del cemento. El resto lo componen diferentes óxidos tales como SiO₂, Fe₂O₃ y MgO.

En cuanto a su mineralogía, el componente principal es el aluminato monocálcico o CA (CaO·Al₂O₃), en más del 60 %, aunque son comunes otros componentes mineralógicos como C₃A, C₁₂A₇, CA₂, C₂S o C₂AS (Triviño, F. 1992; Scrivener, K.L. *et al.* 2001).

En estos cementos, la relación Al₂O₃/CaO se encuentra generalmente entre 0,8 y 2,5. El C₁₂A₇ suele estar presente si la relación Al₂O₃/CaO está por debajo del rango normal, y el CA₂ puede formarse como consecuencia de heterogeneidades locales. En cuanto a componentes mineralógicos que contengan SiO₂, si la proporción de este óxido es inferior al 5 %, se encontrará como β-C₂S, pero al aumentar la cantidad de SiO₂ en el *clínker*, aparecerá gellenita (C₂AS) (Vázquez, T. *et al.* 1976; Fernández Carrasco, L. 2000).

El cemento de aluminato de calcio también puede contener óxidos de hierro en estado ferroso o férrico. La mayor parte del óxido férrico puede encontrarse en forma de ferrito-aluminatos cálcicos, con composiciones entre el C₄AF y el C₆AF₂. El óxido ferroso FeO puede aparecer en forma libre (Vazquez, T. *et al.* 1976).

Tabla 1.7. Composición química de los cemento de aluminato de calcio (% en peso)

Óxidos	Común	Bajo en alúmina y hierro	Medio en alúmina	Alto en alúmina
Al ₂ O ₃	36-42	48-60	65-75	> 80
CaO	36-42	36-42	25-35	< 20
SiO ₂	3-8	3-8	< 0,5	< 0,2
Fe ₂ O ₃ + FeO	12-20	1-3	< 0,5	< 0,2
MgO	≈ 1	≈ 0,1	≈ 0,1	< 0,1
TiO ₂	< 2	< 2	< 0,05	< 0,05

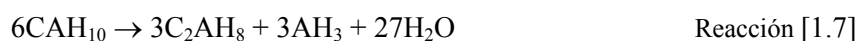
El cemento de aluminato de calcio (CAC) no forma parte de los cementos comunes y, por lo tanto, no está definido por la Norma UNE-EN 197-1:2000, sino por la norma UNE-EN 14647-2006.

Una de las principales ventajas de los cementos de aluminato de calcio es la generación de altas resistencias mecánicas a edades tempranas, pudiendo llegar en un día a valores semejantes a un Portland a los 28 días. Además, presentan muy buena resistencia química (ataque por sulfatos, ataque ácido, etc.) y resistencia a la abrasión (Scrivener, K.L. *et al.* 2001).

1.3.1. Hidratación del cemento de aluminato de calcio

La reacción del aluminato monocálcico (CA) con el agua produce diferentes productos de hidratación, que varían según las condiciones en las que se encuentre, principalmente la temperatura y humedad. A bajas temperaturas ($T < 15\text{ }^{\circ}\text{C}$) se forman fundamentalmente aluminatos cálcicos hexagonales (CAH_x) que son metaestables a temperatura ambiente y que generalmente se encuentran en la forma CAH_{10} . A temperaturas entre 15 y $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ se forman C_2AH_8 y AH_3 y a temperaturas por encima de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ se forman C_3AH_6 y AH_3 .

Con el tiempo, los hidratos hexagonales tienden a transformarse en hidratos cúbicos estables (C_3AH_6). Esta conversión es lenta por debajo de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero se acelera con el aumento de la temperatura. Esta transformación de los hidratos hexagonales, se produce con la formación de hidróxido de aluminio y agua según las reacciones [1.7] y [1.8] (Scrivener K.L., *et al.* 1999)



Además de estos productos de reacción, se pueden encontrar carboaluminatos hidratados, por reacción del CO_2 atmosférico con los aluminatos presentes.

La transformación de los hidratos hexagonales a cúbicos va acompañada de una reducción en las resistencias mecánicas iniciales, debido, fundamentalmente, al aumento de la porosidad como consecuencia de la evaporación del agua liberada en la transformación. Esta conversión se ve favorecida por el aumento de la temperatura y la humedad relativa ambiental (Vázquez, T. *et al.* 1976; Scrivener, K.L. *et al.* 2001).

1.4. COMPORTAMIENTO COLOIDAL DE LAS SUSPENSIONES DE CEMENTO

La mezcla del cemento con el agua produce una suspensión coloidal, donde las partículas de cemento se encuentran cargadas eléctricamente, de manera que se producen fuerzas de repulsión electrostática entre coloides adyacentes. Si la carga es suficientemente elevada, los coloides permanecen en suspensión, mientras que si estas cargas se reducen o eliminan se produce la aglomeración y sedimentación de la suspensión (Ravina, L. 1993; Moreno, R. 2005).

Debido a la composición química de las partículas de cemento, en agua, éstas se cargan positivamente debido sobre todo a los iones Ca^{2+} que se encuentran en la superficie, y por lo tanto, atraen a iones de signo opuesto que se disponen alrededor de la partícula formando una capa de contraiones llamada “capa de Stern”. La concentración de contraiones es mucho mayor en la superficie y va disminuyendo hacia el interior del líquido. De manera similar, aunque opuesta, los co-iones, de igual carga que el coloide, poseen más concentración al alejarse del mismo. Así, todos los iones se distribuyen a distintos niveles de acuerdo a la carga de la partícula, formando lo que se llama “capa difusa”. Las fuerzas de repulsión entre las partículas vienen determinadas precisamente por el espesor de la capa difusa ($1/\kappa$, donde κ es la longitud de Debye) (Moreno, R. 2005). Los contraiones de la “capa de Stern” y de la “capa difusa”, constituyen lo que se denomina como “doble capa”, cuyo espesor depende del tipo y concentración de los iones en la disolución.

La atmósfera de carga que rodea al coloide produce un potencial eléctrico relativo a la disolución, que tiene un valor máximo en la superficie y se aproxima a cero fuera de la “capa difusa”. La carga en superficie y su potencial no se pueden medir, pero si se puede medir la diferencia del potencial en el plano de cizalladura entre la “capa de Stern” y la “capa difusa”. A ese potencial se le llama potencial zeta (ζ) y es la estimación de la carga de la partícula (Moreno, R. 2005) (Figura 1.12).

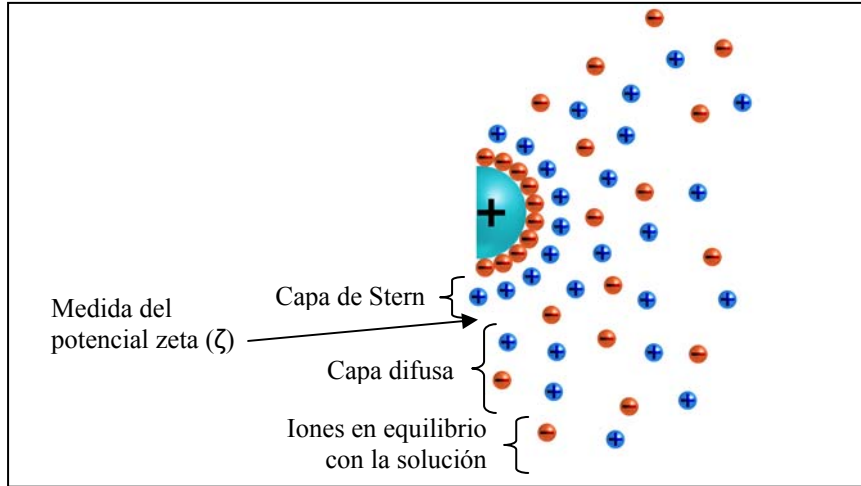


Figura 1.12. Determinación del potencial zeta (ζ) en una suspensión de cemento

El pH, la concentración de especies iónicas adsorbidas y la fuerza iónica de la suspensión determinan la carga superficial de la partícula.

En general, las partículas de cemento poseen un valor de potencial zeta ligeramente positivo, aunque puede ser ligeramente negativo, dependiendo de la composición de cada tipo de cemento, del pH al que se mida, etc. (Perche, F. 2004).

De acuerdo con la teoría DLVO (Derjauin, Landau, Verwey y Overbeek) (Ohta, A. *et al.* 1997; Flatt R.J. *et al.* 2003; Burgos Montes, O. 2008) en una dispersión coloidal y en ausencia de efectos estéricos, el potencial total de interacción entre las partículas (V_T) es la suma de la repulsión electrostática correspondiente a la interacción de las dobles capas (V_R) y la energía de atracción de Van der Waals (V_A) (ecuación [1.1]):

$$V_T = V_R + V_A \quad \text{Ecuación [1.1]}$$

1. INTRODUCCIÓN

En la Figura 1.13 se muestran los potenciales de repulsión y atracción en función de la distancia de separación entre partículas.

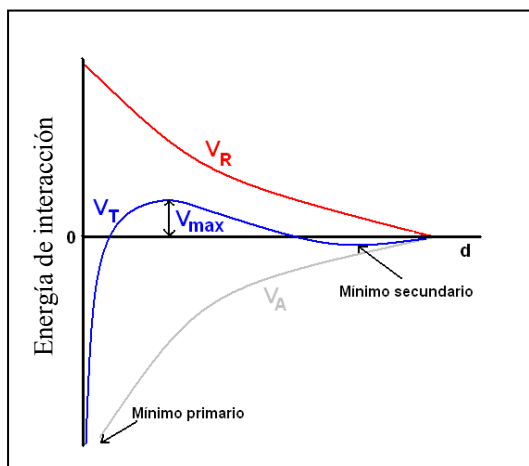


Figura 1.13. Energía potencial en función de la distancia de separación según la teoría DLVO

En el mínimo primario, las partículas están coaguladas debido a que la atracción es dominante, mientras que en el mínimo secundario las partículas están floculadas estando muy próximas, pero sin llegar a tocarse. El valor de V_{\max} representa la máxima repulsión entre partículas.

1.5. ADITIVOS PARA PASTAS, MORTEROS Y HORMIGONES

De acuerdo a la norma UNE-EN 934-2:2001, se denominan aditivos a aquellos productos que se incorporan en el momento del amasado del hormigón o inmediatamente después, en una cantidad no superior al 5 % en masa, con relación al contenido de cemento, con objeto de modificar las propiedades y características de la mezcla en estado fresco y/o endurecido. Esta definición concuerda con lo expresado en la Instrucción del Hormigón Estructural (EHE 08).

Los aditivos son generalmente solubles en agua y pueden utilizarse en estado sólido o líquido, aunque normalmente se emplean en estado líquido porque pueden dispersarse más rápido y uniformemente durante el amasado del hormigón.

Atendiendo a su modo de acción pueden considerarse tres grupos de aditivos (Edmeades, R.M. *et al.* 1998):

- Activos: Aquellos que interaccionan con un componente del cemento para producir un derivado que es el que realmente produce el efecto del aditivo. A esta categoría podrían pertenecer los modificadores del tiempo de fraguado.
- Interactivos: Aquellos aditivos que interaccionan con las interfases líquido-aire o líquido-sólido, produciéndose adsorción y orientación de los mismos, pero sin que cambie el componente activo de los mismos. Son ejemplos de estos aditivos, los aireantes, reductores de agua y superplastificantes.
- Pasivos: aquellos que no cambian su forma al pasar a la disolución o permanecer en suspensión. Su contribución es eminentemente física. Es el caso de algunos modificadores de la viscosidad o de los pigmentos.

Por otra parte, atendiendo a su función (Edmeades, R.M. *et al.* 1998) los aditivos pueden clasificarse en aireantes, modificadores del tiempo de fraguado, reductores de la retracción, modificadores de la viscosidad, reductores de agua, superplastificantes, etc.

Desde hace unos años, junto al cemento, el agua y los áridos, los aditivos orgánicos son componentes básicos del hormigón. Según datos de la *European Cement Research Academy* (2005) se estima que en Europa más del 90 % de los hormigones preparados contienen algún tipo de aditivo, de los que más del 70 % son aditivos plastificantes o superplastificantes, manteniéndose esta tendencia durante el último lustro (Figura 1.14).

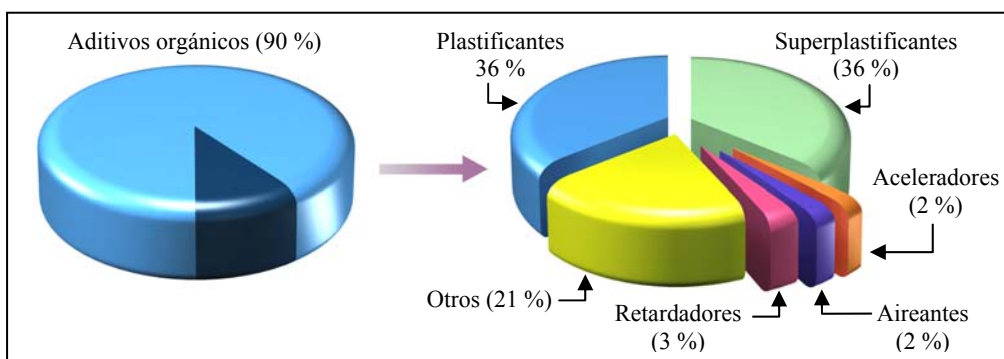


Figura 1.14. Utilización de aditivos en la preparación de hormigones (www.ecra.es)

Añadiendo pequeñas cantidades de aditivos superplastificantes (en cantidades no superiores al 1 % en masa de cemento) al agua de amasado del hormigón, se pueden conseguir propiedades mejoradas sobre los morteros y hormigones, hasta tal punto que el uso de aditivos superplastificantes, ha revolucionado la tecnología del hormigón fundamentalmente en dos direcciones (Collepari, M. 1998, 2006; Spiratos, N. *et al.* 1998; Kauppi, A. *et al.* 2003):

- En términos de la reducción de la relación agua/cemento. El empleo de estos aditivos permite reducir la cantidad de agua de amasado (entre un 15 y un 40 %) lo que produce una mejora en las características microestructurales, al presentar una matriz más compacta, y por lo tanto, menos permeable y más resistente y durable que un hormigón convencional. Una consecuencia directa de esta mejora es el desarrollo de hormigones de altas prestaciones. Según algunos autores estos aditivos han jugado un papel más determinante en el desarrollo de los nuevos hormigones que el propio cemento (Hanehara, S. *et al.* 1999).
- En términos de trabajabilidad y mejoras en las propiedades reológicas de los hormigones. Los aditivos superplastificantes han abierto una serie de nuevas posibilidades para la utilización y puesta en obra del hormigón. Se consigue una mayor trabajabilidad y, por lo tanto, menor presión de bombeo del hormigón y del ruido asociado, mejora del transporte, incluso a largas distancias o con temperaturas elevadas, así como la posibilidad de mejorar la puesta en obra en zonas de difícil acceso, mejor recubrimiento de armaduras, etc. Los hormigones autonivelantes y los autocompactantes son consecuencia directa del uso de este tipo de aditivos. El empleo de aditivos superplastificantes ha permitido, por lo tanto, un cambio radical en las prácticas constructivas, de modo que en ausencia de superplastificantes ciertas construcciones altamente reforzadas no hubieran sido posibles. Además, se pueden optimizar los contenidos en cemento y agua, por lo que es posible conseguir hormigones más económicos.

1.5.1. Aditivos superplastificantes

Los aditivos superplastificantes o reductores de alto rango son surfactantes aniónicos de naturaleza orgánica, que una vez disueltos en agua, dispersan las partículas de cemento y mejoran la cohesión y reología del sistema cementante. La función de estos aditivos puede dirigirse en tres direcciones diferentes (Edmeades, R.M. *et al.* 1998):

- Reducir la relación agua/cemento de la mezcla manteniendo una determinada trabajabilidad.
- Mejorar la trabajabilidad para una relación agua/cemento dada.
- Reducir tanto el contenido de agua como de cemento para una misma trabajabilidad y resistencias mecánicas.

Con la reducción de agua por estos aditivos, se consiguen hormigones con mayores resistencias, menor permeabilidad y mejores propiedades durables.

Los aditivos superplastificantes reducen la relación agua/cemento hasta en un 40 % para la misma trabajabilidad (Edmeades, R. *et al.* 1998). Desde el punto de vista químico, los superplastificantes son polielectrolitos orgánicos que pertenecen a la categoría de dispersantes poliméricos de alto peso molecular (Collepari, M. *et al.* 1992). Estos polímeros son solubles en agua debido a la presencia de grupos aniónicos como grupos hidroxilos (OH^-), sulfónicos (R-SO_3^-) y carboxílicos (R-COO^-) unidos a la cadena principal hidrocarbonada.

Los primeros superplastificantes utilizados, hacia la década de 1940, fueron los lignosulfonatos modificados, cuya estructura molecular se muestra en la Figura 1.15. Estos aditivos se utilizaban como reductores de agua, y su mejora como aditivo superplastificante se consigue con la eliminación de las impurezas (carbohidratos) y seleccionando aquellas fracciones de mayor peso molecular. Su rango de reducción de agua oscila entre el 5 y el 10 %.

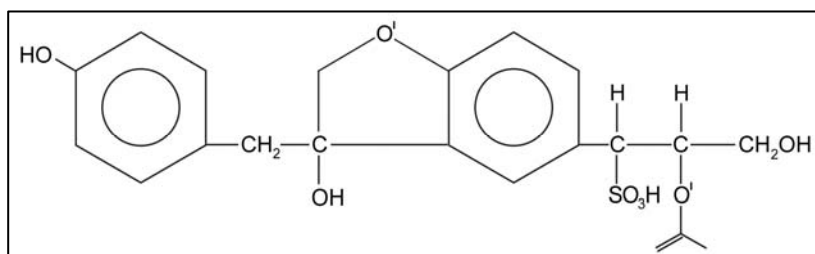


Figura 1.15. Estructura molecular de un aditivo superplastificante lignosulfonato modificado

A partir de la década de 1960 se desarrollaron los aditivos derivados de melamina (SMFCs- *sulfonated melamine formaldehyde polycondensates*), en Alemania, y los derivados de naftaleno (SNFC- *sulfonated naphtalene formaldehyde polycondensates*), en Japón, y que se sintetizan a partir de la sulfonación de melamina y naftaleno respectivamente, y posterior polimerización. Su rango de reducción de agua oscila entre el 10 y el 20 %. Sus estructuras moleculares típicas, se presentan en la Figura 1.16.

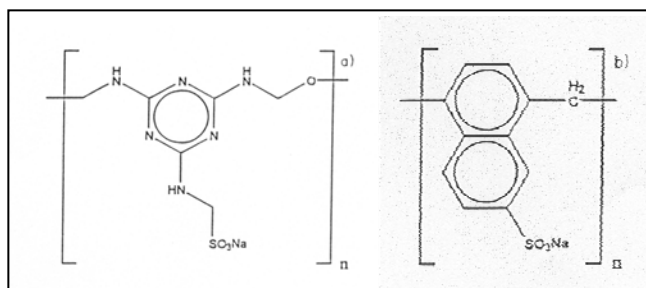


Figura 1.16. Estructura molecular básica de un aditivo superplastificante a) derivado de melamina y b) derivado de naftaleno

Estos aditivos superplastificantes convencionales (lignosulfonatos y derivados de melamina y naftaleno) se adsorben sobre los granos de cemento a través de sus grupos aniónicos (grupos sulfónicos), debido a la carga positiva superficial de las partículas de cemento. Además, una parte de estos grupos con carga negativa quedan en contacto con la disolución confiriendo a los granos de cemento una carga neta negativa responsable de una repulsión de tipo electrostático entre ellos. Esta repulsión provoca la dispersión entre los granos de cemento, liberando el agua contenida en los flóculos. El esquema de actuación de estos aditivos se observa en la Figura 1.17.

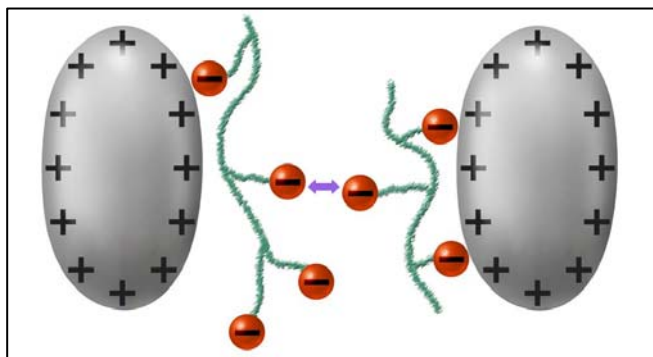


Figura 1.17. Esquema del mecanismo de adsorción de aditivos superplastificantes convencionales en partículas de cemento. Repulsión electrostática

Por lo tanto, la adsorción de estos surfactantes sobre las partículas de cemento produce un efecto sobre el potencial zeta del cemento (Nägele, E. 1988). En el caso de los aditivos superplastificantes convencionales, su adsorción induce potenciales zeta negativos y mayores en valor absoluto que el correspondiente valor inicial del cemento. (Andersen, P.J. 1986; Collepardi, M. 1998). Así pues, las medidas de potencial zeta de las suspensiones acuosas de los cementos y su interacción con estos aditivos superplastificantes resultan de interés desde dos puntos de vista:

- Por una parte, las medidas de potencial zeta de las suspensiones acuosas de los cementos y de las adiciones, nos da idea de la capacidad de los cementos para adsorber aditivos a través de sus grupos aniónicos. Cuanto más positivo sea el potencial zeta del cemento, mayor será la capacidad para adsorber los aditivos.
- Por otra parte la variación que el potencial zeta sufre con la incorporación del aditivo, nos proporciona información relativa a las fuerzas electrostáticas de repulsión inducidas por el aditivo que tienen una relación directa con las propiedades dispersantes del aditivo.

A principios de la década de los 90 se desarrolló una nueva generación de aditivos superplastificantes basados en polímeros sintéticos, con formulaciones basadas en policarboxilatos (PCE), cuya síntesis proviene generalmente de la polimerización de derivados del ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) o el metacrílico ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$).

1. INTRODUCCIÓN

Estas reacciones de polimerización de los aditivos PCE son procesos en cierto sentido aleatorios: las cadenas ni se entrecruzan ni se terminan siempre del mismo modo y, por lo tanto, se obtienen cadenas con diferentes grados de polimerización. (Perche, F. 2004).

Los aditivos PCE poseen cadenas laterales, más o menos largas, generalmente de tipo poliéter (PEO). Estos aditivos tienen una estructura tipo “peine” (Ohta, A. *et al.* 1997) (Figura 1.18) con una cadena hidrocarbonada principal con grupos carboxilatos y cadenas laterales con los grupos éteres. En los últimos años, existe una mayor tendencia a sintetizar aditivos con cadenas principales más cortas y cadenas laterales de poliéteres más largas (Hamada, D. *et al.* 2000; Sugiyama, T. *et al.* 2003; Zingg, A. *et al.* 2009).

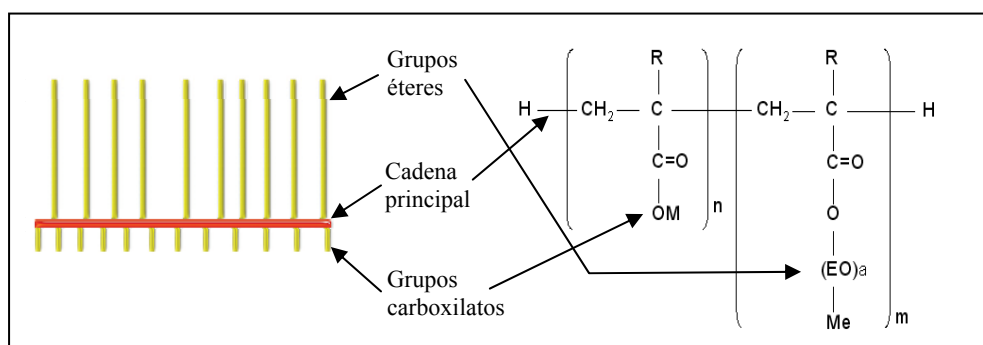


Figura 1.18. Estructura química y molecular de un aditivo PCE

La adsorción de estos aditivos PCE sobre los granos de cemento se produce a través de los grupos carboxílicos y carboxilatos (Uchikawa, H. *et al.* 1995; Yamada, K. *et al.* 2000). Estos grupos carboxílicos ($-\text{COOH}^+$) o carboxilatos ($-\text{COO}^+\text{M}^+$) se encuentran totalmente disociados a pH básicos y se adsorben sobre las partículas de cemento a través de dichos grupos ($-\text{COO}^-$). La dispersión que estos aditivos inducen entre las partículas de cemento se debe, fundamentalmente, a una repulsión de tipo estérica asociada a las largas cadenas laterales de los grupos éteres (Figura 1.19). (Yamada, K. *et al.* 2000).

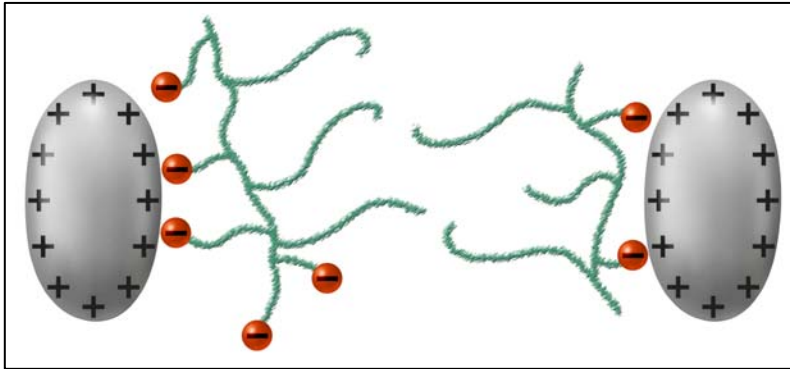


Figura 1.19. Esquema del mecanismo de adsorción y repulsión de aditivos PCE en partículas de cemento. Repulsión electrostérica

Uchikawa *et al.* (Uchikawa, H. *et al.* 1997) demostraron por primera vez la existencia y prevalencia de la repulsión de tipo estérico en sistemas cementantes con aditivos de tipo PCE al medir con un microscopio de fuerzas atómicas, las fuerzas de interacción entre partículas de cemento en presencia de este tipo de aditivos. Observaron además, que no existía una relación constante entre el potencial zeta de una suspensión de cemento con aditivos de tipo PCE y la fluidez que presentaban las pastas con dichos aditivos, lo que indicaba que la repulsión que se producía entre las partículas de cemento no era únicamente de tipo electrostático. Por su parte, Yoshioka *et al.* (Yoshioka, K. *et al.* 1997), a partir de la teoría DLVO, calcularon las fuerzas de repulsión electrostáticas y estéricas inducidas por aditivos basados en PCE y demostraron que en estos aditivos la dispersión se produce fundamentalmente por efecto de la repulsión estérica.

Desde el punto de vista de la teoría de coloides, el potencial total de interacción entre las partículas (V_T) en presencia del aditivo PCE, es la suma de la repulsión electrostática correspondiente a la interacción de las dobles capas (V_R), la energía de atracción de Van der Waals (V_A) y la repulsión estérica (V_{EST}), donde el polímero impide el contacto directo entre partículas (ecuación [1.2]):

$$V_T = V_R + V_A + V_{EST} \quad \text{Ecuación [1.2]}$$

Cuando el mecanismo de repulsión es fundamentalmente de tipo estérico, como sucede en el caso de los aditivos PCE, desaparece el mínimo primario de las curvas de

potenciales de interacción, debido a la imposibilidad de contacto directo entre las partículas, incrementándose el rango de estabilidad (ver Figura 1.20).

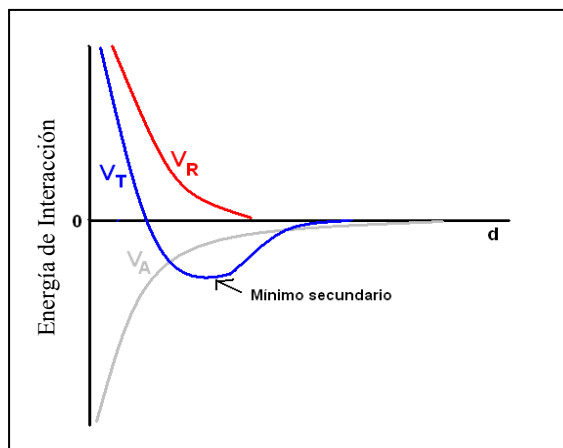


Figura 1.20. Energía potencial en función de la distancia de separación de las partículas.

Mecanismo de repulsión estérica

1.6. INTERACCIÓN CEMENTO-ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE. COMPATIBILIDAD

Para que los aditivos superplastificantes ejerzan el efecto fluidificante deseado es necesario, que se produzca su adsorción sobre las partículas de cemento. Generalmente, el grado de adsorción de los aditivos se calcula a partir de la cantidad de aditivo que permanece en la fase acuosa tras estar en contacto con el cemento. Pero en realidad, no todo el aditivo considerado como adsorbido es eficaz en la dispersión de las partículas. Flatt y Houst (Flatt, R y Houst, Y.F. 2001) determinaron que la cantidad total de aditivo presente en pastas de cemento, se encuentra en las siguientes formas:

- Aditivo adsorbido sobre las partículas de cemento y/o sus hidratos y que ejerce su efecto fluidificante. Este aditivo adsorbido es el que produce además cambios en el potencial zeta de las suspensiones de cemento.

- Aditivo intercalado o consumido en la formación de una fase organo-mineral (LDH) debido a la interacción de los superplastificantes en el C_3A o fases tipo AFm. La intercalación de aditivos en el gel C-S-H es todavía objeto de debate.
- Aditivo que permanece en suspensión en la fase acuosa.

El aditivo realmente adsorbido es el que ejerce el efecto fluidificante, mientras que el aditivo intercalado es físicamente inactivo. Ambas formas son las que se determinan en los estudios de adsorción y por ello, es más correcto utilizar el término “consumido” que “adsorbido”. Con respecto al aditivo que permanece en disolución, éste puede incrementar o disminuir la fluidez del sistema dependiendo de cada cemento y de la naturaleza de cada aditivo. Sin embargo, la utilización de cualquier tipo de aditivo superplastificante en las pastas de cemento, no sólo produce cambios en las propiedades reológicas de las mismas, sino que afecta también a sus procesos reactivos y a la estructura y morfología de los productos de reacción. A su vez, la reducción de la relación agua/cemento y los cambios en la hidratación, microestructura y morfología de las pastas, influyen en las propiedades mecánicas y durables de los morteros y hormigones.

A pesar de los beneficios evidentes que la utilización de aditivos de tipo PCE produce en los sistemas cementantes, en la práctica, la utilización de estos aditivos superplastificantes conduce en ocasiones a efectos anómalos o indeseables como pueden ser la segregación de las pastas, baja trabajabilidad inicial, una pérdida rápida de la misma, difícil bombeo, cortos mantenimientos de la fluidez o excesivos retrasos en el fraguado. En estas situaciones, se considera que existe un problema de incompatibilidad aditivo-cemento (Spiratos, N. *et al.* 2006). En concreto, los factores que afectan a la compatibilidad cemento-aditivo son de tres tipos:

- Factores asociados a los aditivos.
- Factores asociados al cemento.
- Factores asociados a las condiciones de ensayo.

Es fundamental, por lo tanto, conocer la influencia de cada factor en la compatibilidad y establecer las interacciones cemento-aditivo, para poder predecir el comportamiento de un sistema y sus efectos en el mismo, y evitar fenómenos no deseados.

Las principales técnicas que nos permiten evaluar la compatibilidad de un sistema cemento-aditivo son aquellas que permitan determinar la fluidez del sistema, tales como el establecimiento de parámetros reológicos o el *minislump*. El estudio de esa interacción se puede hacer a través de medidas de adsorción por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y, fundamentalmente, a través de medidas de carbono orgánico total (TOC) y de medidas de potencial zeta.

1.6.1. Factores asociados a los aditivos

Con respecto a los factores asociados a los aditivos que son determinantes en su comportamiento y efecto fluidificante, destacan:

- Dosificación.
- Peso molecular y distribución de pesos moleculares.
- Composición química. En el caso de los aditivos PCE es de importancia la cantidad relativa de grupos carboxilatos y poliéteres.
- Naturaleza del contraión.

1.6.1.1. Dosificación

En general se asume, que cuanto mayor es la dosificación de un aditivo, mayor es su adsorción y mayor el efecto fluidificante que induce. Sin embargo, llega a un punto de saturación a partir del cual, mayores dosificaciones no incrementan la fluidez del sistema, conociéndose ese punto, como “punto de saturación”. Concentraciones superiores al punto de saturación pueden conducir a efectos anómalos tales como la segregación (Puertas, F. *et al.* 2005a).

En general, la dosificación de un aditivo de tipo PCE que se requiere para llegar a una reducción óptima del esfuerzo umbral de cizalla es menor que para aditivos de tipo melamina (PMS) o naftaleno (PNS) (Grieser, A. 2002).

1.6.1.2. Peso molecular y distribución de pesos moleculares

Además de la dosificación, dos factores importantes en la adsorción y, por lo tanto, en el efecto del aditivo sobre las propiedades fluidificantes son su peso molecular y la distribución de pesos moleculares del mismo.

A este respecto, Andersen y Roy (Andersen, P.J. y Roy D.M. 1988) señalaron en un estudio con aditivos de tipo naftaleno (PNS) y un cemento de tipo I, que cuanto mayor era el peso molecular del aditivo, mayores potenciales zeta negativos inducía y, por consiguiente, mayor efecto dispersante. Sin embargo los resultados de adsorción indicaban que el aditivo más efectivamente adsorbido no era necesariamente el que inducía un potencial zeta más negativo. Similares resultados fueron presentados por Bonen y Sarkar (Bonen, D. y Sarkar, S.L. 1995).

Con respecto a los aditivos de tipo PCE, Magarotto *et al.* (Magarotto, R. *et al.* 2003a) señalaron que cuanto mayor es el peso molecular, mayor adsorción se produce e inducen una mayor fluidez en el sistema. Por otra parte, también afecta la polidispersidad de los pesos moleculares de los aditivos, observándose que cuanto menor sea la distribución de pesos moleculares, mayor es la fluidez, (Magarotto, R. *et al.* 2003a; Maeder, U. y Schober, I. 2003).

1.6.1.3. Composición química. Estructura de los aditivos

En los aditivos superplastificantes convencionales, su estructura y formulación poseen poca variabilidad y los efectos que inducen dependen más del peso molecular, de las características del cemento o del modo de adición que de las diferencias estructurales de los mismos.

La interacción de los aditivos de última generación basados en PCE con los sistemas cementantes no está tan bien estudiada, debido a que los factores que influyen en la compatibilidad son además de los propios de los superplastificantes convencionales, aquellos característicos de las diferencias estructurales de los aditivos PCE. En la actualidad hay una gran variedad de aditivos PCE con distintas estructuras moleculares, como consecuencia de las posibles diferencias en la longitud de la cadena principal, en la longitud y número de cadenas laterales, así como la densidad de las mismas. Estas diferencias suponen, en el momento de su adsorción sobre los granos de cemento, diferente comportamiento y conformación y, por lo tanto, un distinto comportamiento dispersante. Por tanto, la elevada fluidez que confieren estos aditivos PCE a los sistemas cementantes, así como la duración de dicha fluidez están íntimamente ligadas a factores estructurales de los aditivos, y en menor medida a su peso molecular.

Además, el comportamiento de los aditivos PCE depende de la relación entre el contenido de grupos carboxilatos y grupos éteres (GC/GE), de manera que cuanto mayor sea esta relación mayor es la adsorción, dado que la adsorción se produce a través de los grupos carboxilatos. Por lo tanto, cuanto más larga sea la cadena principal mayor adsorción se producirá (Ferrari, G. *et al.* 2000). Por otro lado, cuanto más largas o densas sean las cadenas laterales de poliéteres, responsables del efecto estérico, mayor dispersión obtendremos en la mezcla (Ohta, A. *et al.* 1997).

Yamada *et al.* (Yamada, K. *et al.* 2000) estudiaron de manera sistemática el efecto de las diferencias estructurales de aditivos PCE con grupos carboxilatos y sulfonatos, sobre el efecto fluidificante en sistemas de cemento. Varias conclusiones importantes se extrajeron de dicho trabajo. Por una parte, se constató que el efecto de las diferencias estructurales entre aditivos no son significativas a altas relaciones agua/cemento, pero son significativas para relaciones a/c por debajo del 0,25. Además, se observó que cuanto mayor era el número de grupos carboxilatos, más rápida era la adsorción sobre los granos de cemento, mientras que cuanto más largas eran las cadenas de PEO mayor era el efecto fluidificante inicial, aunque perdían más fácilmente la fluidez con el tiempo. Sin

embargo, para aditivos que tenían una misma relación grupos carboxilatos/grupos éteres (GC/GE), la adsorción era superior cuanto menor era la longitud de cadenas laterales.

En opinión de algunos autores (Sugiyama, T. *et al.* 2003), cuanto más corta sea la cadena principal y más largas y numerosas las cadenas laterales de éteres, mayor y más duradera será la fluidez inducida. En este sentido, Winnefeld *et al.* (Winnefeld, F. *et al.* 2007) proponen que la trabajabilidad de morteros y las propiedades fluidificantes de pastas mejoran cuando los aditivos poseen menor densidad de cadenas laterales de poliéteres (PEO).

Parece pues, existir un compromiso entre el contenido de grupos carboxilatos y grupos éteres que dé las mejores prestaciones a las pastas de cemento. Sin embargo, son tantas las posibles formulaciones y estructuras moleculares que pueden adoptar estos aditivos PCE que no se ha establecido aún cual es la relación existente entre los grupos carboxilato/grupos poliéteres de los mismos y las propiedades reológicas y dispersantes que inducen en las pastas y hormigones.

1.6.1.4. Naturaleza del contraión

Por último, la naturaleza del contraión del aditivo puede tener influencia sobre las propiedades fluidificantes de los aditivos. En general, se ha observado que la utilización de iones Na^+ y Ca^{2+} como contraiones no presenta problemas de compatibilidad. Sin embargo, cuando el contraión es Mg^{2+} , éste puede precipitar en forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a valores de pH cercanos a 11, consumiendo grandes cantidades de aditivos de tipo naftaleno, por coprecipitación o intercalación. Este efecto negativo, no se ha observado sin embargo con aditivos de tipo PCE (Flatt, R.J. y Houst, Y.F. 2001).

1.6.2. Factores asociados al cemento

Los principales factores asociados al cemento, que afectan a la compatibilidad cemento-aditivo son:

- Finura y distribución del tamaño de partícula.
- Composición química, considerando especialmente el contenido en C_3A y la cantidad y tipo de sulfatos cálcicos y de sulfatos alcalinos.
- Presencia de adiciones minerales, tales como cenizas volantes, escorias vítreas de horno alto, etc., que modifican no solo la granulometría final del cemento, sino la reactividad del mismo, su proceso de hidratación, etc.
- Diferente composición mineralógica, como es el caso del cemento de aluminato de calcio, cuya fase principal es el aluminato monocálcico.

Las interacciones entre los aditivos y el cemento pueden considerarse como la interacción entre un sistema de múltiples fases (cemento) con un sistema orgánico de varios componentes (aditivo) tal y como quedó reflejado por Jolicoeur *et al.* (Jolicoeur, C. y Simard, M.A. 1998) (Figura 1.21).

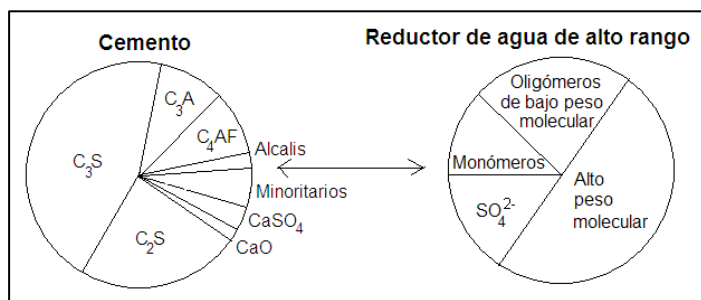


Figura 1.21. Ilustración esquemática de la interacción entre un cemento y un aditivo químico

A través de numerosos trabajos (Hanehara, S. y Yamada, K. 1999; Chandra, S. y Björnström, J. 2002; Agarwal, S.K. *et al.* 2000; Ramachandran, V.S. *et al.* 1998; Collepardi, M. y Ramachandran V.S. 1992), se conoce de forma detallada la influencia

de factores asociados al cemento, sobre esta interacción del cemento con aditivos superplastificantes convencionales de tipo SMF (melaminas) y SNF (naftalenos). Sin embargo, en el caso de aditivos de tipo PCE algunas cuestiones permanecen aún sin resolver.

1.6.2.1. Finura

Con respecto a la finura del cemento está demostrado, tanto para aditivos superplastificantes de tipo convencional, como para aditivos de tipo PCE, que cuanto mayor es la superficie específica del cemento y, por lo tanto, mayor su finura, es necesaria una mayor cantidad de aditivo para adsorberse sobre los granos de cemento e inducir su dispersión. Presentará, además, mayor resistencia a fluir (Bonen, D. y Sarkar, S.L. 1995; Ferrari, G. *et al.* 2000; Vikan, H. *et al.* 2007).

Por lo tanto, para conseguir una determinada fluidez, una pasta de cemento con una alta superficie específica requerirá mayor dosificación de aditivo que otra pasta de cemento de igual composición química y mineralógica pero con menor superficie específica.

Además, no sólo debe considerarse la finura del cemento, sino también su distribución de tamaño de partícula, debido a que las diferentes fracciones granulométricas pueden diferir en su composición y, por lo tanto, presentar diferente afinidad por el aditivo (Houst, Y.F. *et al.* 2002).

1.6.2.2. Composición química. Contenido en aluminatos y sulfatos

De entre todas las fases del cemento, la presencia de mayor o menor cantidad de fases aluminatos, en especial C_3A , determinará en gran medida las propiedades reológicas de pastas con aditivos, debido a la alta reactividad de este aluminato.

Bonen *et al.* (Bonen, D. *et al.* 1995), en un trabajo en el que utilizaron aditivos superplastificantes convencionales de tipo PNS, concluyeron que la capacidad de

adsorción de estos aditivos dependía entre otros factores del contenido de C_3A de los cementos, siendo mayor la adsorción cuanto mayor era el contenido de esta fase y que, asimismo, este contenido influía en la fluidez inicial de las pastas con aditivos. Björnstrom y Chandra (Björnstrom, J y Chandra, S. 2003) observaron en un estudio con aditivos convencionales y de tipo PCE y dos cementos con diferente contenido en C_3A , que el cemento con un contenido más elevado en C_3A presentaba valores mayores de esfuerzo umbral de cizalla y viscosidad plástica.

Igualmente, en el caso de aditivos superplastificantes de tipo PCE, algunos autores han indicado que la fluidez inicial de las pastas viene determinada, entre otros factores, por el contenido en C_3A del cemento (Maeder, U. y Schober, I. 2003). Además, Zingg *et al.* (Zingg, A. *et al.* 2009) observaron que cuanto mayor era el contenido de C_3A , mayor cantidad de aditivo se precisaba para alcanzar una determinada fluidez y que se requería una mayor dosificación para alcanzar el valor de saturación de adsorción.

El C_3A es la fase del *clínker* que presenta mayor afinidad por los aditivos, influyendo de manera evidente en las propiedades reológicas de las pastas. La explicación a este comportamiento se debe a dos fenómenos: i) a la mayor carga superficial positiva del C_3A respecto a las fases silicatos y ii) a la intercalación de los aditivos en la estructura del compuesto que forma el C_3A al hidratarse, originando una fase organo mineral.

Yoshioka *et al.* (Yoshioka, K. *et al.* 2002) estudiaron la adsorción de aditivos de tipo naftaleno y dos tipos de PCE con grupos sulfónicos en su composición sobre las fases puras del cemento. Dichos autores observaron que existía una mayor adsorción sobre las fases C_3A y C_4AF que poseen un potencial zeta muy positivo (de +5 a +10 mV), que sobre las fases C_3S y C_2S con un potencial zeta ligeramente negativo (−5 mV). Sin embargo, todas las fases del cemento presentaban un potencial zeta negativo cuando se encontraban en presencia de cualquiera de los aditivos. Los mismos autores también demostraron que la adsorción de aditivo por parte del C_3A disminuía en presencia de yeso, debido fundamentalmente a la formación de etringita. Plank *et al.* (Plank, J. y Hirsch, C. 2007), determinaron el potencial zeta de la etringita (+4,5 mV), y comprobaron que presentaba un valor menos positivo que el correspondiente al C_3A (\approx +10 mV).

Por otra parte, los aditivos superplastificantes pueden interaccionar con los aluminatos cálcicos hidratados y consumir aditivo en la formación de una fase organo-mineral. Fernon *et al.* (Feron, V. *et al.* 1997) demostraron por primera vez la intercalación de aditivos basados en naftaleno entre las capas de aluminatos cálcicos hidratados (C_4AH_x). Giraudeau *et al.* (Giraudeau, C. *et al.* 2009) demostraron por DRX la presencia de dicha fase organo-mineral en presencia de aditivos PCE.

Este proceso de intercalación, que se puede producir durante la hidratación de las fases aluminatos en presencia de aditivos, es indeseable, puesto que consume superplastificante. En ausencia de sulfatos, los aditivos PCE se intercalan entre las láminas de las fases hidratadas de los aluminatos (LDH), incrementando el espaciado entre las mismas, siendo este incremento mayor, cuanto mayor es el tamaño del aditivo. Sin embargo, la cantidad de aditivo intercalada disminuye con el aumento de la longitud de sus cadenas laterales (Plank, J. *et al.* 2010).

Por otra parte, estudios realizados por Flatt y Houst (Flatt, R y Houst, Y.V. 2001) demostraron que en presencia de sulfatos, se favorece la formación de etringita en lugar de la fase organo-mineral (Figura 1.21).

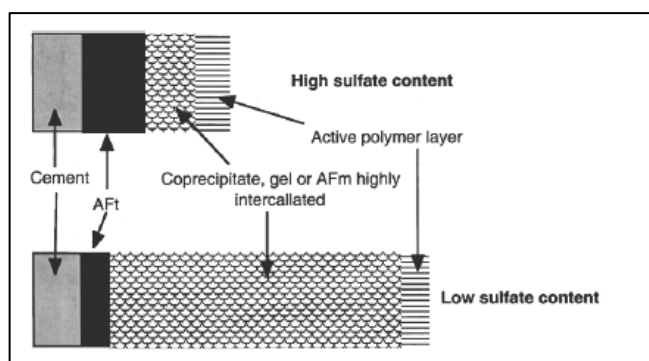


Figura 1.21. Formación de la fase organo-mineral en presencia de sulfatos

Por lo tanto, la formación de la fase organo-mineral depende de manera importante de la cantidad de sulfatos presentes en disolución. De acuerdo a estudios realizados por Plank *et al.* (Plank, J. *et al.* 2010) a bajas concentraciones de sulfatos (relación molar SO_4^{2-}/C_3A entre 0,1 y 0,35), los aditivos PCE se intercalan en los aluminatos hidratados, fundamentalmente

1. INTRODUCCIÓN

C_3AH_6 . A relaciones molares SO_4^{2-}/C_3A entre 0,35 y 0,7 los aditivos PCE se siguen intercalando, no solo entre las láminas del C_3AH_6 sino también en compuestos de tipo AFm. A mayores concentraciones de sulfatos (relación molar $SO_4^{2-}/C_3A \approx 0,7-2$) los aditivos no son capaces de intercalarse y los principales productos de hidratación son, dependiendo de la relación molar, monosulfoaluminatos hidratados y/o etringita (Plank, J. *et al.* 2010) (Figura 1.22).

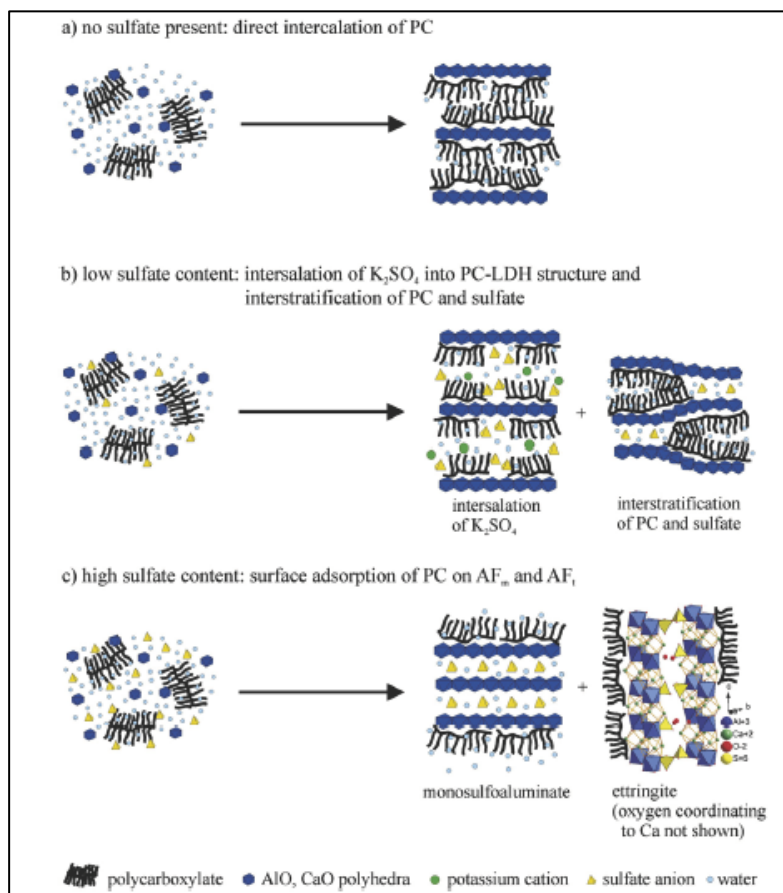


Figura 1.22. Efecto del contenido de sulfatos en la formación de la fase organo-mineral en presencia de aditivos PCE (Plank, J. *et al.* 2010)

Así pues, la incidencia de estos dos fenómenos (adsorción e intercalación), depende de la relación sulfatos solubles/ C_3A . La presencia de sulfatos solubles en disolución puede provenir tanto de los sulfatos alcalinos del cemento como del regulador de fraguado. La presencia de un mayor o menor contenido de iones sulfatos en disolución, ya sean cálcicos o alcalinos que influyan en estos procesos (adsorción o intercalación), depende del contenido de sulfatos y de la solubilidad de cada una de las especies.

Según ciertos autores, (Andersen, P.J. *et al.* 1986) un incremento en el contenido de sulfatos cálcicos disminuye la adsorción de aditivos superplastificantes convencionales y, por lo tanto, disminuye su fluidez. Sin embargo, Bonen y Sarkar (Bonen, D. y Sarkar, S.L. 1995) observaron que un aumento en el contenido de yeso mejoraba la fluidez.

Además, la forma en que se encuentre este sulfato cálcico (yeso, hemihidrato o anhidrita) y la relación entre sus contenidos, determina la solubilidad de los iones calcio y sulfatos y por lo tanto su disponibilidad en los procesos de hidratación. Según Basile *et al.* (Basile F. *et al.* 1987) un cemento que contiene sulfato cálcico en forma de yeso presenta mayores reducciones de agua para una misma dosificación de aditivo basado en naftaleno, que si estuviera en forma de hemihidrato.

Moulin *et al.* (Moulin, E.M. *et al.* 2003), en un trabajo con aditivos de tipo PCE, observaron que en cementos con elevada cantidad de C_3A (11 %), las propiedades fluidificantes de los PCE son muy sensibles a la naturaleza del sulfato cálcico, donde una adición de un 70 % de hemihidrato y un 30 % de yeso, era la composición que mayor fluidez inducía en las pastas. Por el contrario, en cementos con un contenido en C_3A menor (7,8 %) las propiedades fluidificantes de los aditivos estaban influidas en menor medida por la naturaleza del sulfato cálcico.

Los sulfatos alcalinos formados durante el proceso de clinkerización del cemento, son los sulfatos más solubles que éste posee, y junto con los reguladores de fraguado, aportan los iones sulfatos necesarios para la reacción del C_3A en las fases iniciales de la hidratación. Nawa *et al.* (Nawa, T. *et al.* 1989) estudiaron el efecto de sulfatos alcalinos y un aditivo

1. INTRODUCCIÓN

de tipo PNS sobre la viscosidad de pastas de cemento y observaron que existía un contenido óptimo de sulfatos alcalinos en el cemento de forma que se inhibía la adsorción del aditivo sobre los aluminatos y la facilitaba sobre los silicatos.

Según Kim *et al.* (Kim, B.G. *et al.* 2000) los cementos con bajos contenidos en sulfatos alcalinos adsorben mayores cantidades de superplastificante basados en derivados de naftaleno y presentan pérdidas de fluidez rápidas. Además, estos autores sugieren que para obtener una fluidez óptima, existe un nivel adecuado de sulfatos alcalinos para cada tipo de cemento. Este contenido óptimo de álcalis solubles, para asegurar una fluidez óptima del sistema, debe ser del orden del 0,4 al 0,5 % de Na_2O equivalente, siendo independiente del contenido en C_3A y dosificación del aditivo (Jiang, S. *et al.* 1999). Similares resultados fueron encontrados por Li *et al.* (Li, G. *et al.* 2003).

Con respecto al efecto de los sulfatos alcalinos en la efectividad de aditivos superplastificantes de tipo PCE, se ha determinado que el aumento de la concentración de sulfatos alcalinos, disminuye la fluidez de las pastas, debido probablemente a la adsorción competitiva entre los iones sulfatos y los aditivos sobre las partículas de cemento (Yamada, K. *et al.* 2001). Similares resultados, fueron obtenidos por Magarotto *et al.* (Magarotto, R. *et al.* 2003b), con aditivos de tipo PCE y PNS, concluyendo que con adición de Na_2SO_4 se produce una reducción drástica de la adsorción de PCE y no de los aditivos tipo PNS siendo los aditivos PCE más sensibles que los derivados de naftaleno a la presencia de álcalis.

Los sulfatos alcalinos influyen en la fluidez de los sistemas cementantes, no solo como consecuencia de una posible adsorción competitiva, sino que, además, afectan en gran medida a la fuerza iónica de la fase acuosa que depende de la composición química del cemento.

Como sabemos, los aditivos superplastificantes son polielectrolitos y, por lo tanto, son susceptibles de interaccionar con los iones del medio. A este respecto, la fuerza iónica del medio, influye en las propiedades reológicas de la mezcla, debido a que puede modificar el tamaño estérico de los aditivos y, por lo tanto, su eficacia. Yamada *et al.*

(Yamada, K. *et al.* 2001) observaron que la adición de sales (NaCl y Na_2SO_4) produce cambios en la fuerza iónica del medio y se produce una reducción del tamaño del aditivo, lo que conlleva a una reducción en la fluidez de las pastas. El mismo efecto fue observado por Comparet (Comparet, C. 2004), quien determinó que el tamaño de los aditivos se reducía hasta en cinco veces su tamaño original, como consecuencia del aumento de la fuerza iónica del medio de 0 a 0,55 mol/L.

Por lo tanto, se puede concluir que el efecto del contenido de iones sulfatos influye desde tres diferentes puntos de vista:

- Un contenido adecuado de iones sulfatos, contribuye a la formación de etringita, se intercala menos aditivo en las fases organo-minerales y mejora la fluidez de las pastas.
- Los iones sulfatos compiten con el aditivo por ser adsorbidos sobre las partículas de cemento y esto puede llevar a una menor efectividad del aditivo.
- Por último, los iones sulfatos contribuyen a la fuerza iónica del medio e influyen en el tamaño de los aditivos.

Así pues, el contenido de C_3A y sulfatos solubles y su interacción con los aditivos superplastificantes determina en gran medida el comportamiento del sistema durante los primeros momentos de la hidratación, sus propiedades reológicas y, por lo tanto, la compatibilidad del sistema.

A pesar de los estudios realizados, existen todavía ciertas lagunas de conocimiento sobre la compatibilidad de cementos con diferentes contenidos en C_3A , y sulfatos cálcicos o alcalinos, con aditivos de tipo PCE, debido sobre todo a la amplia variedad de arquitecturas moleculares que estos aditivos pueden adoptar y, muy especialmente, existe una carencia de trabajos que estudien esta compatibilidad en cementos blancos (con un alto contenido en C_3A) o cementos resistentes a los sulfatos (con un reducido contenido en C_3A).

1.6.2.3. Composición química. Presencia de adiciones

Hoy en día es cada vez más frecuente la sustitución parcial del clinker de cemento por adiciones minerales, con el objetivo de conseguir cementos más ecoeficientes, con una demanda energética menor y que permitan además la reutilización y valorización de determinados subproductos industriales, tales como las cenizas volantes y las escorias vítreas de horno alto, etc. De los veintisiete cementos recogidos en la norma europea (EN 197-1:2000), veintiseis contienen algún tipo de adición mineral y son los cementos más usados, por presentar en general, propiedades reológicas mejoradas y mayor durabilidad.

La presencia de dichas adiciones puede afectar a la compatibilidad cemento-aditivo, ya que los aditivos pueden interaccionar no sólo con las partículas de cemento sino también con las adiciones. La utilización de adiciones al cemento, ya sean de tipo escoria de horno alto, ceniza volante, humo de sílice o caliza, modifica el efecto fluidificante de los aditivos sobre las pastas, ya que se producen reacciones paralelas a las de hidratación del cemento Portland, y su presencia altera el equilibrio $\text{SO}_4^{2-}/\text{C}_3\text{A}$ /superplastificante ya que estas adiciones pueden adsorber parte del aditivo. Sin embargo, hoy en día, son pocos los trabajos que han estudiado la compatibilidad entre cementos con adiciones y aditivos de tipo PCE.

Trabajos previos (Puertas, F. *et al.* 2005b) demostraron que los cambios reológicos inducidos por aditivos de tipo PCE sobre pastas de cemento con adición de ceniza volante eran muy similares a los producidos en pastas de cemento sin adición. En un trabajo de Li *et al.* (Li, C. *et al.* 2006) se estudió la adsorción de aditivos PCE sobre pastas de cemento con un 20 % de ceniza volante y se observó que la adsorción era menor a la que presentaba el mismo cemento sin adición.

Sahmaran *et al.* (Sahmaran, M. *et al.* 2006) estudiaron el efecto del reemplazo de entre el 15 y el 30 % de cemento por ceniza volante y polvo de caliza, en morteros autocompactantes con aditivos PCE. De acuerdo a dichos autores el efecto fluidificante de estos aditivos es mayor en morteros con presencia de dichas adiciones minerales. Los

estudios llevados a cabo sobre la compatibilidad entre cementos con caliza y aditivos de tipo PCE han concluido, por una parte, que estos cementos adsorben mayores cantidades de aditivo que los cementos sin adición, así como que presentan un mayor mantenimiento de la fluidez (Magarotto, R. *et al.* 2003a).

Con respecto a la posibilidad de que la adición sea escoria vítrea de horno alto, Palacios *et al.* (Palacios, M. *et al.* 2009) estudiaron el efecto de la sustitución parcial del *clínker* por escoria granulada de horno alto, sobre las propiedades reológicas de pastas de cemento. A través de este estudio concluyeron que los aditivos PCE inducen mayor fluidez en pastas con escoria que en pastas sin escoria y que este efecto era más evidente cuanto mayor era el porcentaje de escoria. Asimismo, concluyeron que la presencia de aditivos PCE retrasa los procesos reactivos en estos cementos de escorias. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Hamada *et al.* (Hamada, D. *et al.* 2000) quienes concluyeron que la dosificación de aditivos PCE que requieren las escorias vítreas de horno alto, para una determinada fluidez, era muy inferior a la requerida por las otras adiciones y para un cemento de tipo I.

Como se ha observado, aunque existen trabajos al respecto, hay todavía una carencia evidente en el conocimiento científico preciso sobre la compatibilidad de cementos con adiciones minerales de distinta naturaleza y en diferentes proporciones y aditivos superplastificantes, en especial de tipo policarboxilato.

1.6.2.4. Composición química. Diferente composición mineralógica

Por último, y con respecto a los factores asociados a los cementos que influyen en las propiedades fluidificantes de los aditivos superplastificantes, prácticamente no existen trabajos que estudien la compatibilidad entre los cementos de aluminato de calcio (CAC) y dichos aditivos. Tan solo cabe mencionar, que los aditivos superplastificantes también mejoran la trabajabilidad de los cementos de aluminato de calcio, aunque generalmente originan una reducción de las resistencias mecánicas. Este efecto depende del tipo de aditivo y la temperatura. Asimismo, a elevadas dosificaciones de aditivo, se producen

mayores pérdidas de resistencias debido probablemente a la aceleración de la conversión de CAH_{10} y C_2AH_8 a C_3AH_6 (Edmeades, R.M. *et al.* 1998).

En general, los aditivos convencionales de tipo lignosulfonatos y derivados de naftaleno tienen poco efecto en la fluidez de pastas de CAC, mientras que en uno de los escasos trabajos realizados con aditivos de tipo PCE, se indica que éstos permiten incrementos de la fluidez a menores relaciones agua/cemento, aunque suelen conllevar grandes retrasos en los tiempos de fraguado (Fryda, H. *et al.* 2000).

1.6.3. Factores asociados a las condiciones de ensayo

Factores como el tiempo de incorporación de los aditivos o la temperatura de trabajo, influyen en la interacción cemento-aditivo y en las propiedades que confieren a la mezcla y, por lo tanto, pueden determinar la compatibilidad del sistema cemento-aditivo.

1.6.3.1. Tiempo de adición

El tiempo de adición de los aditivos superplastificantes a las pastas de cemento afecta a las propiedades reológicas, en el sentido de que, en general, una adición retardada de los mismos conlleva unas mejores prestaciones reológicas. La incorporación de los aditivos superplastificantes convencionales minutos después de comenzar el proceso de hidratación, permite que las reacciones entre el cemento y los sulfatos del yeso se produzcan sin interacciones, se forme etringita y la trabajabilidad mejore (Edmeades, R.M., *et al.* 1998).

Cuando se produce la adición retardada, las fases aluminatos forman etringita sobre la que posteriormente se adsorbe el aditivo. Cuando la adición es simultánea, se forman a la vez tanto la etringita como la fase organo-mineral, en proporciones que dependen de la disponibilidad del aditivo y de los sulfatos, y una vez que la formación de la fase organo-mineral se ha completado, el aditivo restante podrá adsorberse sobre la superficie

disponible y ejercer su efecto fluidificante (Flatt, R.J. y Houst, Y.F. 2001). Este mecanismo descrito, está esquematizado en la Figura 1.23.

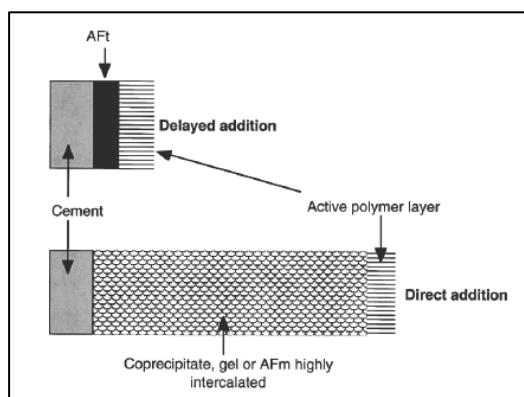


Figura 1.23. Efecto del tiempo de adición en la formación de la fase organo-mineral (tomada de Flatt, R.J. y Houst, Y.F. 2001)

Por lo tanto, si se favorece la formación de etringita, se facilitará la adsorción efectiva del aditivo y mejorará la fluidez del sistema.

Como consecuencia de estas interacciones, en el caso de los aditivos convencionales, la adición retardada conlleva una menor dosificación de aditivo para un efecto fluidificante determinado.

Uchikawa *et al.* (Uchikawa, H. *et al.* 1995), estudiaron el efecto de la adición simultánea o retardada de aditivos de tipo LS (lignosulfonatos), SNF y PCE. Observaron que con la adición retardada se requiere menor dosificación de aditivo para LS y SNF para obtener un efecto dispersivo más marcado. Además, comprobaron que la cantidad de aditivo de tipo naftaleno adsorbido por la fase C_3A con adición simultánea era cinco veces superior a la adsorbida con adición retardada. En el caso de los aditivos de tipo lignosulfonato y PCE las cantidades adsorbidas eran independientes del tiempo de adición.

En general, el efecto fluidificante de los aditivos de tipo PCE se ve menos afectado que los aditivos convencionales por el tiempo de incorporación (Uchikawa, H. *et al.* 1995, Collepardi, M. 1998; Hanehara, S. y Yamada, K. 1999; Flatt, R.J. y Houst, Y.F. 2001).

1.6.3.2. Temperatura de ensayo

Como es sabido, la temperatura de ensayo o curado afecta a la solubilidad y reactividad de las fases del cemento, así como a la de los sulfatos cálcicos y alcalinos. En general, un incremento de la temperatura acelera los procesos reactivos, incrementado el grado de hidratación y, por tanto, la cantidad de productos de reacción formados (Escalante-Garcia, J.I. *et al.* 2000; Elkhadiri, I. y Puertas, F. 2008).

El efecto que la temperatura de ensayo tiene en la adsorción de aditivos superplastificantes sobre las partículas de cemento y, por consiguiente, sobre las propiedades reológicas es complejo, debido a los muchos procesos que se pueden ver afectados, sobre todo en los primeros momentos de la hidratación del cemento (Fernández Altable, V. 2007).

Roncero *et al.* (Roncero, J. *et al.* 1999) estudiaron el efecto conjunto de la temperatura de curado y aditivos superplastificantes en la fluidez de pastas de cemento y observaron que en general, el aumento de la temperatura conlleva un aumento de la fluidez de las pastas, aunque disminuía el tiempo de fluidez de las mismas. Sin embargo, el punto de saturación de los aditivos, o concentración de aditivo más allá de la cual no mejora la fluidez, permanecía invariable con la temperatura. Según estos autores, esto es debido a que el punto de saturación depende del grado de adsorción del aditivo, que a su vez depende de la superficie específica del cemento, que es independiente de la temperatura. Sin embargo, en otros estudios se ha comprobado, que con la adición retardada de aditivos de tipo PCE, el punto de saturación disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura (Fernández Altable, V. 2007)

Por tanto, el aumento de la temperatura en las pastas con superplastificantes está controlado por dos mecanismos contrapuestos (Roncero, J. *et al.* 1998; Nawa, T. *et al.* 2000):

- Aumento del contenido de hidratos y mayor demanda de agua y, por lo tanto la fluidez decrece.

- Aumento de la adsorción del aditivo con el incremento de la temperatura y se produce un aumento de la fluidez.

Con el fin de elucidar el proceso de adsorción de aditivos con la temperatura, Flatt *et al.* (Flatt, R.J. *et al.* 1997) estudiaron la adsorción de aditivos PCE sobre suspensiones modelo no reactivas de MgO y Mg(OH)₂. Algunos de los aditivos estudiados mostraban un incremento de la adsorción con la temperatura sobre suspensiones de MgO, mientras que sobre suspensiones de Mg(OH)₂ ninguno de los aditivos mostraba cambios en la adsorción con el aumento de la temperatura. Por lo tanto, concluyeron, que el efecto de la temperatura depende tanto de naturaleza de los sustratos como de las de los aditivos.

1.7. EFECTO DE LOS ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES SOBRE LA HIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS

La utilización de cualquier tipo de aditivo superplastificante en las pastas de cemento, no sólo produce cambios en la fluidez de las mismas, sino que también puede provocar alteraciones en los procesos de hidratación. A este respecto, numerosos estudios se han llevado a cabo para determinar el efecto de los aditivos superplastificantes sobre la hidratación del cemento Portland (Uchikawa, H. *et al.* 1992; Uchikawa, H. *et al.* 1995; Ramachandran, V.S. *et al.* 1998; Hanehara, S. y Yamada, K. 1999; Puertas, F. y Vázquez, T. 2001).

Al adsorberse sobre las partículas de cemento, los aditivos afectan a la interfase líquido-sólido y por lo tanto, pueden influir en la hidratación del cemento, modificando su cinética y la composición y morfología de los productos de reacción, así como la microestructura de la pasta.

1.7.1. Efecto de los aditivos superplastificantes sobre los procesos reactivos

En presencia de aditivos superplastificantes, el retraso de la hidratación del cemento se debe fundamentalmente a tres mecanismos (Mollah, M.Y.A. *et al.* 2000):

- La adsorción del aditivo sobre los granos de cemento y posterior formación de una capa protectora que impide el contacto entre el agua y el cemento, dificultando la difusión de iones Ca^{2+} hacia la fase acuosa.
- La acción dispersiva de los superplastificantes cambia la cinética del proceso y la morfología de las fases hidratadas
- Los iones Ca^{2+} forman complejos de tipo quelato con las moléculas de los aditivos disminuyendo su concentración en la fase acuosa, e impidiendo la nucleación y precipitación de hidratos que contengan calcio. Como consecuencia de esto, se retrasa el inicio del fraguado.

La capacidad de formarse complejos entre los iones Ca^{2+} y los aditivos, en este caso de tipo PCE depende, por una parte del contenido de grupos carboxilatos y por otra de las constantes de estabilidad de dichos complejos. De acuerdo a Lothenbach *et al.* (Lothenbach, B. *et al.* 2007), estos complejos de calcio-PCE presentan una estabilidad que depende de la composición iónica de la disolución. Para aditivos de tipo PCE esta estabilidad es muy baja, dado que estos aditivos apenas modifican la disolución acuosa y, por lo tanto, la concentración de iones Ca^{2+} en la disolución. Parece que los mecanismos de retraso de los procesos reactivos en pastas con PCE se deben por consiguiente, sobre todo a la adsorción de los aditivos sobre las partículas de cemento y a cambios en la nucleación y cinética de los hidratos (Winnefeld, F. *et al.* 2007)

La influencia que los aditivos tienen en los procesos reactivos, depende al igual que las propiedades reológicas, de las características de los aditivos y de los cementos utilizados.

En general, y con respecto a los aditivos, son factores importantes:

- Dosificación: Un incremento en la dosificación de aditivos superplastificantes convencionales o PCE, conlleva un alargamiento de los procesos reactivos y un incremento de la velocidad máxima de precipitación de los productos de reacción (Uchikawa, H. *et al.* 1995; Puertas, F y Vázquez, T. 2001; Puertas, F. *et al.* 2005a; Zingg, A. *et al.* 2009). Este efecto de la dosificación, no parece sin embargo tan marcado cuando se trata de aditivos con largas cadenas laterales de poliéteres (Hamada, D. *et al.* 2000).
- Peso molecular: Cuanto mayor es el peso molecular de los aditivos PNS, mayor es el retraso en la hidratación y más largo el periodo de inducción (Basile, F. *et al.* 1989) Con respecto a aditivos de tipo PCE, Winnefeld *et al.* (Winnefeld, F *et al.* 2007) observaron que un descenso en el peso molecular de los aditivos conducía a un ligero incremento del periodo de inducción, por lo que concluyeron que la influencia de este parámetro no es especialmente significativa.
- Estructura de los aditivos: En el caso de los aditivos PCE parece existir una relación lineal entre el número de grupos carboxilatos y el tiempo de retraso de aparición de la primera señal exotérmica (Hamada, D. *et al.* 2000; Yamada, K. *et al.* 2000). En el mismo sentido, Winnefeld *et al.* (Winnefeld, F. *et al.* 2007) señalan que a mayor densidad de carga de los aditivos (cadenas laterales menores y menor densidad de las mismas) se incrementa el retraso en los procesos reactivos. Sin embargo, ciertos autores (Ferrari, G. *et al.* 2000) observaron que el retraso en la hidratación era inversamente proporcional a la relación GC/GE, de manera que cuánto mayor era esta relación menor era el retraso inducido. Estos autores interpretan que ello es debido a que bajas relaciones GC/GE suponen una elevada densidad de cadenas laterales de éteres que dispuestas alrededor de las partículas de cemento, ralentizan las reacciones de hidratación.

Con respecto a los factores asociados a los cementos, hay que destacar, fundamentalmente, que cuanto mayor es el contenido de C₃A menor es el efecto de los aditivos sobre el retraso en los procesos de hidratación (Compartet, C. 2004; Zingg, A. *et al.* 2009).

1.7.2. Efecto de los aditivos superplastificantes sobre la morfología y estructura de los productos de reacción

1.7.2.1. Cambios en la morfología de la etringita

En los aditivos superplastificantes de tipo convencional, los grupos sulfónicos de los aditivos entran en competición por la adsorción sobre las partículas de C_3A con los iones sulfatos presentes en el cemento. La relación SO_4^{2-}/C_3A determinará la adsorción de estos aditivos sobre la pasta de cemento (Spiratos, N. *et al.* 2006) y consecuentemente influirá en la velocidad de formación de la etringita. A este respecto, no existe acuerdo absoluto sobre el efecto que produce. Por una parte se ha indicado que los aditivos sulfonados aceleran la formación de etringita aunque retrasan su conversión a monosulfoaluminato hidratado (Ramachandran, V.S. 1983). Sin embargo, otros autores (Massazza, F. *et al.* 1980) defienden que se produce un retraso en la formación de etringita.

La etringita adsorbería los aditivos provocando cambios evidentes en la morfología de la misma. Esta etringita, de tipo más fino en forma de microcristales, en contraposición con las agujas que se forman en ausencia de aditivos, formaría una capa sobre las partículas de C_3A anhidro, dificultando su hidratación. El tamaño de estos microcristales de etringita se reduciría a medida que aumenta la dosificación de superplastificante. Prince *et al.* (Prince, W. *et al.* 2003) observaron que en presencia de aditivos PNS se modificaba la morfología de la etringita, formándose cristales de menor tamaño. Además, en presencia de aditivos las cantidades de AFm y AFt eran equivalentes, mientras que en ausencia de aditivo, predominaba la formación de etringita.

Con respecto a aditivos de tipo PCE, Pourchet *et al.* (Pourchet, S. *et al.* 2006) observaron que en presencia de aditivos PCE, se ralentizaba la precipitación de etringita y los cristales que se formaban eran de menor tamaño que en ausencia de aditivo. Sin embargo, otros autores no encontraron cambios en la morfología de la etringita, ni en las cantidades formadas en presencia de aditivos PCE (Plank, J. y Hirsch, C. 2003).

1.7.2.2. Cambios en la estructura del gel C-S-H

La utilización de aditivos de tipo PCE puede finalmente afectar a la estructura y grado de polimerización del gel C-S-H. Puertas *et al.* (Puertas, F. *et al.* 2005a) observaron, por medio de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si , un mayor grado de polimerización del gel C-S-H formado en las pastas en presencia de aditivo.

Sin embargo, otros autores (Roncero, J. *et al.* 2002) habían descrito previamente y utilizando igualmente la RMN de ^{29}Si que la utilización de aditivos superplastificantes tanto de tipo convencional como de tipo PCE, producía una menor polimerización de los silicatos.

1.8. EFECTO DE LOS ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DURABLES DE MORTEROS Y HORMIGONES

Las propiedades mecánicas de morteros y hormigones están determinadas por una parte por las características de los áridos presentes (naturaleza, forma, tamaño, etc.) y fundamentalmente por la microestructura de la pasta de cemento, así como por las propiedades de la interfase árido-pasta. La microestructura de la pasta de cemento depende, a su vez, de múltiples factores como la naturaleza del cemento, temperatura y tiempo de hidratación, relación agua/cemento o la presencia de aditivos orgánicos (Ramachandran, V.S. *et al.* 1998; Odler, I. 1998).

La absorción de aditivos superplastificantes por las partículas del cemento produce una defloculación y dispersión de las mismas, que supone un aumento de trabajabilidad de la pasta. Esto permite o facilita fabricar hormigones con mayor trabajabilidad o con menores relaciones agua/cemento y, por lo tanto, mayores resistencias mecánicas. Dependiendo del objetivo con el que se utilicen los aditivos superplastificantes, así afectará al desarrollo y microestructura de las pastas, y por lo tanto a sus propiedades mecánicas y durables finales (Puertas, F. *et al.* 1998).

Cuando los aditivos se utilizan para dar mayor fluidez, sin afectar a la relación líquido/sólido, las resistencias mecánicas del sistema aditivado son similares o ligeramente superiores a la del sistema sin aditivar (Spiratos, N. *et al.* 2006; Sahmaran, M. *et al.* 2006). Esto se debe a que el efecto fluidificante de los aditivos conduce a una hidratación más eficaz y por lo tanto se genera una microestructura algo más homogénea que produce una cierta mejoría de las resistencias mecánicas (Neville, A. M. 1997).

Sin embargo, cuando los aditivos se utilizan con el fin de reducir la relación agua/cemento se produce una mejora sustancial de las resistencias mecánicas de pastas, morteros y hormigones. Es por lo tanto, a través de este fenómeno de reducción del agua de amasado, en la forma en que la presencia de aditivos superplastificantes, tanto convencionales como de tipo PCE, afecta en mayor medida a las resistencias y durabilidad de morteros y hormigones (Neville, A.M. 1997; Spiratos, N. *et al.* 2006). En este sentido, son numerosos los trabajos presentes en la bibliografía que demuestran el efecto positivo que los aditivos superplastificantes, y en especial de tipo PCE, tienen sobre las resistencias mecánicas (Collepari, M. 1998; Ergogdu, S. 2000; Papayianni, I. *et al.* 2005; Spiratos, N. *et al.* 2006). Además, la presencia de aditivos y su efecto sobre la relación agua/cemento, influye sobre la porosidad de pastas, morteros y hormigones, afectando, por lo tanto, a la permeabilidad del sistema y en último término a su durabilidad.

La relación agua/cemento determina la porosidad total y la distribución de tamaño de poros de los morteros y hormigones, de tal manera, que cuanto menor es esa relación menor es la porosidad total (Odler, I. y Roßler, M. 1985). Por otra parte, para una porosidad dada, cuanto menores son los tamaños o diámetros de esos poros, mayores serán las resistencias mecánicas (Neville, A.M. 1997).

Mor y Mehta (Mor, A. y Mehta, P.K. 1984) estudiaron el efecto de aditivos de tipo melamina y naftaleno sobre la estructura porosa de pastas de cemento, concluyendo que en las pastas con aditivos, el porcentaje de poros de mayor tamaño disminuía (poros $> 0,1 \mu\text{m}$), aumentando el de poros de menor tamaño ($0,0045\text{-}0,1 \mu\text{m}$), lo que producía un aumento de las resistencias mecánicas. Puertas *et al.* (Puertas, F. *et al.*

2005) indicaron que la presencia de aditivos de tipo PCE en pastas de cemento a 2 y 28 días de curado, conducía a una menor porosidad de las mismas, y este efecto era más acentuado a mayor dosificación de aditivo. Además, la estructura porosa se refinaba, con un descenso en el volumen de macroporos y un aumento en el volumen de mesoporos. Similares resultados habían sido referidos por Roncero *et al.* (Roncero, J. *et al.* 2001). En general, por lo tanto, en presencia de aditivos superplastificantes, los macroporos no conectados son mayores, aunque los poros capilares suelen ser de menor tamaño, lo que influye en una disminución de la permeabilidad al agua y en un aumento de las resistencias mecánicas (Roncero, J. *et al.* 2010).

Sin embargo, Gu *et al.* (Gu, P. *et al.* 1994) indicaron que la presencia de aditivos superplastificantes convencionales de tipo melamina y naftaleno, suponía, en general, un incremento de la porosidad y del tamaño medio de poro, con respecto a pastas o morteros sin aditivo. Estos autores mostraron que las diferencias en la porosidad disminuían cuanto mayor era el tiempo de hidratación. Dado que las pastas sin y con aditivos habían sido preparadas a iguales relaciones agua/cemento, un incremento de la porosidad, se asoció a un menor contenido de productos de hidratación, concluyendo que los aditivos superplastificantes retrasaban los procesos reactivos. Además, el descenso de la porosidad con el tiempo era más lento en presencia que en ausencia de aditivos.

En general está asumido que la utilización de aditivos superplastificantes conduce a un efecto positivo desde el punto de vista resistente y durable de pastas, morteros y hormigones.

En este sentido y con respecto a la resistencia a ciclos hielo-deshielo, cuando un hormigón se somete a dichos ciclos, el deterioro del material se debe a tres causas (Mehta, P.K. 1986; Spiratos, N. *et al.* 2006):

- La presión hidrostática producida como consecuencia del incremento del volumen (en un 9 %) del agua al congelarse.
- La presión osmótica, como resultado de la congelación parcial del agua en los poros capilares. El agua en los poros no se encuentra en forma pura, sino que

1. INTRODUCCIÓN

contiene diferentes sustancias solubles, que disminuyen el punto de congelación. La existencia de gradientes de salinidad entre poros es la causa de esta presión osmótica.

- El efecto capilar, esto es, a la migración de agua desde poros pequeños a poros mayores. El agua del gel C-S-H se congela a mucha menor temperatura que el agua de los poros capilares. Cuando en los poros el agua se ha congelado, en el gel este agua está sobreenfriada, lo que crea un desequilibrio y conduce a que ésta última migre a los poros de mayor tamaño, incrementando el volumen de hielo formado.

La inclusión de aire en morteros y hormigones, con la formación de burbujas que puedan actuar de reservorios de hielo y absorber estas presiones, es uno de los medios para evitar el deterioro debido a ciclos hielo-deshielo. Si la matriz cementante contiene una distribución de poros de aire con un valor del factor de espaciado (\bar{L}) menor de 0,20 mm se considera que el material es resistente a ciclos hielo-deshielo. Este factor es un indicador de la distancia media entre burbujas de aire. Este índice no sólo está afectado por la relación agua/cemento, sino también por el tipo de cemento, velocidad de hidratación, presencia de aditivos, etc.

En presencia de aditivos superplastificantes de tipo convencional, se ha comprobado que a diferentes relaciones agua/cemento, se incrementa la resistencia a ciclos hielo-deshielo, siempre y cuando el valor de (\bar{L}) sea igual o inferior a 0,23 mm (Malhotra, V.M. 1982). Muchos menos estudios se han realizado con aditivos de tipo PCE.

Además, no existe un consenso generalizado en torno a determinar cuando un sistema cementante es durable frente a ciclos hielo-deshielo. Esto es debido a la variedad de ensayos posibles, a la indeterminación de cuantos ciclos debe un hormigón sufrir para considerarse resistente a hielo-deshielo y a que experimentalmente se ha demostrado que hormigones de altas prestaciones con espaciados (\bar{L}) mayores de 0,35 mm son resistentes a 500 ciclos hielo-deshielo (Aïtcin, P.C. 2003).

BIBLIOGRAFIA

Agarwal, S.K.; Masood, I.; Malhotra, S.K. (2000). "Compatibility of superplasticizers with different cements". *Construction and Building Materials*, 14. pp. 253-259.

Aitcin, P.C. (2003). "The durability characteristics of high performance concrete: a review". *Cement and Concrete Composites* 25. pp. 409-420.

Andersen P.J. (1986). "The effect of superplasticizers and air-entraining agents on the zeta potential of cement particles". *Cement and Concrete Research* 16, pp. 931-940.

Andersen, P.J.; Kumar, A.; Roy, D.M.; Wolfe, D. (1986). "The effect of calcium sulphate concentration on the adsorption of a superplasticizer on a cement: methods, zeta potential and adsorption studies". *Cement and Concrete Research* 16, (2) pp. 255-259.

Andersen, P.J.; Roy, D.M. (1988). "The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersión of cement". *Cement and Concrete Research* 18, pp. 980-986.

ASTM C 618 08a (2008). "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete".

Basile, F.; Biagini, S.; Ferrari, G.; Collepardi, M. (1987). "Effect of gypsum state in industrial cements and the action of superplasticizers". *Cement and Concrete Research* 17, pp. 715-722.

Basile F.; Biagini, S.; Ferrari, G.; Collepardi, M. (1989). "Influence of different sulfonated naphthalene polymers on the fluidity of cement paste". 3rd CANMET/ACI International Conference Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Ottawa, Canada. pp. 209-220.

Björnström, J.; Chandra, S. (2003). "Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements" *Materials and Structures* 36, pp. 685-692.

Bonen, D.; Sarkar, S.L. (1995). "The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition and parameters affecting flor loss". *Cement and Concrete Research*, 25 pp. 1423-1434.

Burgos Montes, O. (2008). –Ph D "Síntesis y procesamiento coloidal de nanocomposites de alúmina-mullita". CSIC-UAM.

Chandra, S.; Björnström J. (2002). "Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars. Part I". *Cement and Concrete Research* 32, pp. 1605-1611.

Chen, J.J.; Thomas, J.J.; Taylor, H.F.W.; Jennings, H.M. (2004). "Solubility and structure of calcium silicate hydrate". *Cement and Concrete Research* 34, pp. 417-420.

Chinchon Yepes, J.S. y Sanjuan Barbudo, M.Á. (2004). "El cemento Portland. Fabricación y expedición". Publicaciones de la Universidad de Alicante.

Comparet, C. (2004). "Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton". Tesis Doctoral. Dijon, Francia.

1. INTRODUCCIÓN

Collepari, M. (1998). "Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete". Cement and Concrete Composites 20, pp. 103-112.

Collepari, M. (2006). "The new concrete", ENCO s.r.l. Ed. Italia.

Collepari, M.; Ramachandran, V.S. (1992). "Effect of admixtures". Proc. IX International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, pp. 529-568.

Dolado, J.; Griebel, M.; Hamaekers, J. (2007). "A molecular dynamic study of cementitious calcium silicate hydrate (C-S-H) gels". Journal American Ceramic Society 90 [12], pp. 3938-3942.

Edmeades, R.M.; Hewlett, P.C. (1998). "Cement admixtures". Lea's Chemistry of Cement and Concrete IV Edition. Ed. P.C. Hewlett, pp. 837-902.

Elkhadiri, I.; Puertas, F. (2008). "The effect of curing temperature on sulphate-resistant cement hydration and strength". Construction and Building Materials 22, pp. 1331-1341.

Escalante-García, J.I.; Sharp, J.H. (2000). "The effect of temperature on the early hydration of portland cement and blended cements". Advances in Cement Research, 12 (3), pp. 121-130.

Fernández-Altable, V. (2007). "Rheological performance of superplasticizers in cement-based pastes. Influence of temperature, mixing procedure and mineral additives". Tesis Doctoral. Barcelona, España.

Fernández-Carraco, L. (2000). "Procesos de hidratación y carbonatación del cemento de aluminato de calcio; influencia de los álcalis. Alteraciones microestructurales y relación con sus propiedades mecánicas". Tesis Doctoral. UAM-CSIC, Madrid.

Fernández-Jimenez, A.; Palomo, A. (2005). "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator". Cement and Concrete Research 35, pp. 1984-1992.

Fernández-Jiménez, A. y Puertas, F. (2003). "Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator". Journal American Ceramic Society 86 (8), pp 1389-94.

Fernon, V.; Vichot, A.; Le Goanvic, N.; Colombet, P.; Corazza, F. y Costa, U. (1997). 5th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers in Concrete, pp. 225 SP 173.

Ferrari, G.; Cerulli, T.; Clemente, P.; Dragoni, M.; Gamba, M.; Surico F. (2000). "Influence of carboxylic acid-carboxylic ester ratio of carboxylic acid ester superplasticiser on characteristics of cement mixtures". Proc. VI CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Nice, Francia, pp. 505-519.

Flatt, R.J.; Houst, Y.F.; Bowen, P.; Hoffmann, H.; Widmer, J.; Sulser, U.; Maeder, U.; Burge, T.A. (1997). "Adsorption of superplasticizers on model powders: temperature dependence, effect on zeta potencial and role of chemical structure". Proc. X International Congress on the Chemistry of Cement. Goteborg, Suecia, pp 3iii002 8pp.

Flatt, R.J.; Houst Y.F. (2001). "A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers". Cement and Concrete Research 31, pp. 1169-1176.

Flatt, R.J.; Bowen, P.; Houst, Y.F.; Hofmann, H. (2003). "Modelling interparticle forces and yield stress of cement suspensions". Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, pp. 618-626.

Fryda, H.; Gachet, V.; Bost, P.; Scrivener, K.L. (2000). "Interaction of superplasticizers with calcium aluminate cements". Proc. VI CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Nice, Francia, sp-195, pp. 91-100.

Giraudeau, C.; d'Espinose, J.B.; Souguir, Z.; Nonat, A.; Flatt, R.J. (2009). "Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems". Journal American Ceramic Society 92 [11], pp. 2471-2488.

Grieser, A. (2002). "Cement-Superplasticizer interactions at ambient temperatures: Rheology, phase composition, pore water and heat of hydration of cementitious systems". Tesis Doctoral, Zurich, Suiza.

Hamada, D.; Sato, T.; Yamato, F.; Mizunuma, T. (2000). "Development of new superplasticizers and its application to self-compacting concrete". Proc. VI CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Nice, Francia, sp. 195-17, pp. 269-290.

Hanehara, S.; Yamada, K.; (1999). "Interaction between cement and chemical admixture from the point of of cement hydration, adsorption behaviour of admixture and paste rheology". Cement and Concrete Research 29. pp. 1159-1165.

Houst, Y.F.; Bowen, P.; Siebold, A. (2002). "Some basic aspects of the interaction between cement and superplasticizers". Proc. International Conference Dundee, pp. 225-234.

Houst, Y.F.; Bowen, P.; Perche, F.; Kauppi, A.; Borget, P.; Galmiche, L.; Le Meins, J.F.; Lafuma, F.; Flatt, R.; Schober, I.; Banfill, P.F.G.; Swift, D.S.; Myrvold, B.O.; Petersen, B.G.; Reknes, K. (2008), "Design and Function of Novel Superplasticizers for More Durable High Performance Concrete (Superplast Project)". Cement and Concrete Research 38, pp. 1197-1209.

Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08) (2008).

Jackson, P.J. (1998). "Portland Cement: Classification and manufacture" en "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" IV Edition. Ed. P.C. Hewlett, pp. 25-94.

Jawed. J.; Skalny, J.; Young, F. (1983). "Hydration of portland cement" en "Structure and performance of cements". Ed. Barnes, pp. 237-317.

Jennings, H.M. (2000). "A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste". Cement and Concrete Research 30, pp. 101-116.

Jiang, S.; Kim, B-G.; Aitcin, P-C. (1999). "Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility". Cement and Concrete Research 29, pp. 71-78.

Jolicoeur, C.; Simard, M.A. (1998). "Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts". Cement and Concrete Composites 20, pp. 87-101.

1. INTRODUCCIÓN

Kauppi, A.; Banfill, P.F.G.; Bowen, P.; Galmiche, L.; Houst, Y.F.; Lafuma, F.; Maeder, U.; Perche, F.; Petersen, B.G.; Rekns, K.; Schober, I.; Siebold, A.; Swift, D. (2003). "Improved superplasticizers for high performance concrete". Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, pp. 528-536.

Kim, B.G.; Jiang, S.; Jolicoeur, C.; Aïtcin, P.C. (2000). "The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste". Cement and Concrete Research 30, pp. 887-893.

Li, G.; Tagnit-Hamou, A.; Aïtcin, P.C. (2003). "Improving cement-superplasticizer compatibility by using soluble alkalis as a chemical additive in concrete". Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, pp. 655-665.

Li, C.; Feng, N.Q.; Li, Y.D.; Chen, R.J. (2006). "Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water reducers". Cement and Concrete Research 35, pp. 867-873.

Lothenbach, B.; Winnefeld, F.; Figi, R. (2007). "Thermodynamic modelling of the influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement". Proc. XII International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada.

Maeder, U.; Schober, I. (2003). "Performance of blends of polycarboxylate polymers in different cements". Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, pp. 504-513.

Magarotto, R.; Torresan, I.; Zeminian, N. (2003) "Influence of the molecular weight of polycarboxylate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete". Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, pp. 514-526.

Magarotto, R.; Torresan, I.; Zeminian, N. (2003). "Effect of alkaline sulphates on the performance of superplasticizers". Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, pp. 569-579.

Malhotra, V.M. (1982). "Mechanical properties and freezing and thawing resistance of non-air entrained, air-entrained and air-entrained superplasticized concrete". Cement and Concrete Aggregates ASTM 4, pp. 3-23.

Manzano, H. (2009). "Atomistic simulation studies of the cement paste components". Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco. España.

Manzano, H.; Ayuela, A.; Dolado, J. (2007). "On the formation of cementitious C-S-H nanoparticles". Journal Computer-Aided Materials. Design, 14 [1], pp. 45-51.

Manzano, H.; Dolado, J.S.; Griebel, M.; Hamaekers, J. (2008). "A molecular dynamics study of the aluminosilicate chains structure in Al-rich calcium silicate hydrated (C-S-H) gels". Physica Status Solidi (a) vol. 205, nº 6, pp. 1324-1329.

Massazza, F. (1998). "Pozzolana and pozzolanic cements". En "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" IV Edition. Ed. P.C. Hewlett, pp. 471-631.

Massazza, F.; Costa, U. (1980), "Effect of superplasticizers on the C_3A hydration". Proc. VII International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, Francia. pp. 529-534.

Mehta, P.K. y Monteiro, P.J.M. (2006). "Concrete. Microstructure, properties and materials" Mc Graw-Hill Ed.

Mindess, S. (1983). "Mechanical performance of cementitious systems". "Structure and performance of cements". Ed. Barnes, pp. 319-363.

Mollah, M.Y.A.; Adams, W.J.; Schennach, R.; Cocke, D.L. (2000). "A review of cement-superplasticizer interactions and their models". Advances in Cement Research 12, (4) pp. 153-161.

Mor, A. y Mehta, P.K. (1984). "Effect of superplasticizing admixtures on cement hydration". Cement and Concrete Research 14, pp. 754-756.

Moreno, R. (2005). "Reología de suspensiones cerámicas". Colección Biblioteca de Ciencias, Ed. CSIC.

Moulin, E.M.; Broker, V. (2003). "Effect of superplasticizer type on the fluidity retention of Portland cement mortars as a function of the C_3A level and the nature of added calcium sulfates". Proc. XI Internacional Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, pp. 550-559.

Nägele, E. (1988). "The Zeta-Potential of Cement. Part V: Effect of Surfactants". Cement and Concrete Research 18, pp. 257-264.

Nawa, T.; Eguchi, H.; Fukaya, Y. (1989). "Effect of álcali sulfate on the rheological behaviour of cement paste containing a superplasticizer". Proc. III International Conference on Superplasticizers and other Chemicals admixtures in concrete, Canada, SP 119, pp. 405-424.

Nawa, T.; Ichiboji, H.; Kinoshita, M. (2000). "Influence of temperature on fluidity of cement paste containing superplasticizer with polyethylene oxide graft chains". Proc. VI CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Nice, Francia, pp. 195-210.

Neville, A.M. (1997). "Properties of concrete" Ed. Longman.

Odler, I. (1998). "Hydration, setting and hardening of Portland Cement". En "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" IV Edition. Ed. P.C. Hewlett, pp 241-298.

Odler, I.; Roßler, M. (1985). "Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes, II. Effect of pore structure and of degree of hydration". Cement and Concrete Research 15, pp. 401-410.

Ohta, A.; Sugiyama, T.; Tanaka, Y. (1997). "Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers". Proc. 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. American Concrete Institute SP 173-19, pp. 359-378.

1. INTRODUCCIÓN

Palacios, M. (2006). “Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente”. Tesis Doctoral, Madrid.

Palacios, M.; Puertas, F. (2006). "Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste". *Journal American Ceramic Society* 89 [10], pp. 3211–3221.

Palacios, M.; Puertas, F.; Bowen, P.; Houst, Y.F. (2009). “Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes”. *Journal Materials Science* 44, pp. 2714-2723.

Papayianni, I.; Tsohos, G.; Oikonomou, N.; Mavria, P. (2005). “Influence of superplasticizers type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures”. *Cement Concrete Composites* 27, pp. 217-222.

Perche, F. (2004). “Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments”. Tesis Doctoral, EPFL, Lausanne, Suiza.

Plank, J.; Hirsch, C. (2003). “Superplasticizer adsorption on synthetic ettringite”. *Proc. VII CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, SP-217-19, pp. 283-297, Berlin, Alemania.

Plank, J.; Hirsch, C. (2007). "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption". *Cement and Concrete Research* 37, pp. 537–542.

Plank, J.; Zhimin, D.; Keller, H.; Hössle, F.V.; Seidl, W. (2010). “Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C₃A hydrate phases and the role of sulfate present in cement”. *Cement and Concrete Research* 40, pp. 45-57.

Prince, W.; Espagne, M.; Aïtcin P.C. (2003). “Ettringite formation: a crucial step in cement superplasticizer compatibility”. *Cement and Concrete Research* 33, pp. 635-641.

Pourchet, S.; Comparet, C.; Nonat, A.; Maitresse P. (2006). “Influence of three types of superplasticizers on tricalciumaluminate hydration in presence of gypsum”. *International Conference on Superplasticizers and otherchemical admixtures in concrete*, Sorrento SP 239-11, pp. 151-167.

Puertas, F. (1993). “Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico” *Materiales de Construcción* vol. 43, nº 229, pp. 37-48.

Puertas, F.; Blanco-Varela, M.T.; Palomo, A. (1989). “Microestructura del hormigón. Influencia sobre sus propiedades”. *Monografía del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja CSIC*, nº 398, Madrid.

Puertas, F.; Vázquez, T. (2001). “Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes”. *Materiales de Construcción* vol. 51, nº 262, pp. 53-61.

Puertas, F.; Santos, H.; Palacios, M.; Martínez-Ramírez, S. (2005). “Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes”. *Advances in Cement Research*, 17 (2) pp. 77-89.

Puertas, F.; Alonso, M.M.; Vázquez, T. (2005). “Influencia de aditivos basados en policarboxilatos sobre el fraguado y el comportamiento reológico de pastas de cemento Portland”. *Materiales de Construcción*, 55 nº 277, pp. 61-73.

Ramachandran, V.S. (1983). “Adsorption and hydration of tricalcium aluminate-water and tricalcium aluminate-gypsum water systems in the presence of superplasticizers”. *Journal American Concrete Institute* 80, pp. 235-241.

Ramachandran, V.S.; Malhotra, V.M.; Jolicoeur, C.; Spiratos, N. (1998). “Superplasticizers: properties and applications in concrete” CANMET Ed, Canada.

Ravina, L. (1993). “Manual de Instrucciones Z-meter”.

RC-08 (2008). “Instrucción para la recepción de cementos”.

Regourd, M. (1983). “Crystal chemistry of portland cement phases”. En “Structure and performance of cements”. Ed. Barnes, pp. 109-138.

Richardson, I.G. (1999). “The nature of C-S-H in hardened cements”. *Cement and Concrete Research* 29, pp. 1131-1147.

Richardson, I.G. (2008). “The calcium silicate hydrates”. *Cement and Concrete Research* 38, pp. 137-158.

Richardson, I.G., Groves, G.W. (1992) “Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes” *Cement and Concrete Research*. 22, pp 1001-1010.

Richardson, I.G.; Groves, G.W. (1993). “The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes”. *Cement and Concrete Research* 23, pp. 131-138.

Robson, T.D. (1965). “Los cementos aluminosos y sus hormigones”. Ed. Carcomo.

Roncero, J.; Gettu, R (1998). “Aditivos superfluidificantes para hormigones de altas prestaciones”. IV Simposio ANFAH. Especialidades químicas para la construcción. pp. 25-48.

Roncero, J.; Gettu, R.; Vázquez, E.; Torrents, J.M. (1999). “Effect of superplasticizer content and temperature on the fluidity and setting of cement pastes”. *The role of admixtures in high performance concrete*, Ed. J.G. Cabrera y R. Rivera-villareal, RILEM, Francia. pp. 343-356.

Roncero, J.; Gettu, R.; Martín, M. A.; (2001). “Influencia de los superfluidificantes y aditivos reductores de la retracción en el comportamiento diferido del hormigón estructural”. V Simposium ANFAH. Aditivos, adiciones y tratamientos especiales para hormigón y mortero.

Roncero, J.; Valls, S.; Gettu, R (2002). “Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques”. *Cement and Concrete Research* 32, pp. 103–108.

Roncero, J. *et al* (2010). “Aditivos químicos para hormigón estructural”. Monografía ACHE.

1. INTRODUCCIÓN

Sahmaran, M.; Christianto, H.A.; Yaman I.Ö. (2006). "The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self compacting mortars". *Cement and Concrete Composites* 28, pp. 432-440.

Scrivener, K.L. (2001). "Historical and present day applications of calcium aluminate cements". *Calcium Aluminate Cements 2001*. R.J. Mangabhai y F.P. Glasser Ed.

Scrivener, K.L.; Cabiron, J.L.; Letourneux, R. (1999). "High-performance concretes from calcium aluminate cements". *Cement and Concrete Research* 29, pp. 1215-1223.

Snell, L.M.; Snell B.G. (2000). "Las raíces iniciales del cemento (Yeso)". *Concrete International*, pp. 83-85.

Spiratos, N.; Pagé, M.; Mailvaganam, N.P.; Malhotra, V.M.; Jolicoeur, C. (2006). "Superplasticizers for concrete Fundamentals, technology and practice". Handy Chemicals Ed. Canada.

Sugiyama, T.; Ohta, A.; Uomoto, T. (2003). "The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers". *Proc. XI Internacional Congress on the Chemistry of Cement*. Durban, South Africa, pp 560-568.

Taylor, H.F.W. (1978). "La química de los cementos". Ed. Urmo. Bilbao, España.

Taylor, H.F.W. (1986). "Proposed structure for calcium silicate hydrate gel". *Journal American Ceramic Society* 69, (6), pp. 464-467.

Treviño, F. (1992). "Hidratación y transformaciones del cemento aluminoso". *Jornadas sobre cemento aluminoso*. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja CSIC, Madrid.

Tsivilis, S.; Chaniotakis, E.; Badogiannis, E.; Pahoulas, G.; Ilias, A. (1999). "A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements". *Cement Concrete Composites* 21, pp. 107-116.

Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Shirasaka, T.; Sawaki, D. (1992). "Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste". *Cement and Concrete Research* 22, pp. 1115-1129.

Uchikawa, H.; Sawaki, D.; Hanehara, S. (1995). "Influence of kind and added timing organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste". *Cement and Concrete Research* 25, pp. 353-364.

Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D. (1997). "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures". *Cement Concrete Research* 27, pp. 37-50.

UNE-EN 14216:2005. "Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los Cementos especiales de muy bajo calor de hidratación".

UNE-EN 196-1:2005. "Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas".

UNE-EN 197-1:2000. “Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes”.

UNE-EN 934-2:2001. “Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones, requisitos, conformidad, marcado y etiquetado”.

UNE 80303-1:2001. “Cementos con características adicionales. Parte 1: Cementos resistentes a los sulfatos”.

UNE 80303-1:2001/1M:2006. “Cementos con características adicionales. Parte 1: Cementos resistentes a los sulfatos”.

UNE 80303-2:2001. “Cementos con características adicionales. Parte 2: Cementos resistentes al agua de mar. Resistente al agua de mar”.

UNE 80303-2:2001/1M:2006. “Cementos con características adicionales. Parte 2: Cementos resistentes al agua de mar”.

UNE 80305:2001. “Cementos comunes blancos”.

UNE 80117:2001. “Métodos de Ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación del color en los cementos Blancos”.

UNE-EN 14647:2006. “Cemento de aluminato de calcio: composición, especificaciones y criterios de conformidad”.

Vázquez, T.; Triviño, F.; Ruiz de Gauna, A. (1976). “Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo”. Monografía del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja CSIC, nº 334, Madrid.

Vikan, H.; Jutnes, H.; Winnefeld, F.; Figi, R. (2007). “Correlating cement characteristics with rheology of paste”. *Cement and Concrete Research* 37, pp. 1502-1511.

Winnefeld, F.; Becker, S.; Pakusch, J.; Gota T. (2007). “Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems”. *Cement Concrete Composites* 29, pp. 251-262.

«www.ecra.es». European Cement Research academy (2005). “A step ahead in understanding effects of admixtures”. Newsletter 5/2005.

Yamada, K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, M. (2000). “Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer”. *Cement and Concrete Research* 30, pp. 197-207.

Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S. (2001). “Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase”. *Cement and Concrete Research* 31, pp. 375-383.

1. INTRODUCCIÓN

Yoshioka, K.; Sakai, E.; Daimon, M.; Kitahara, A. (1997). "Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete". *Journal American Ceramic Society* 80, (10), pp. 2667-2671.

Yoshioka, K.; Tazawa, E.; Kawai, K.; Enohata, T. (2002). "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals". *Cement and Concrete Research* 32, pp. 1507-1513.

«www.gzn.uni-erlangen.de/en/applied-geosciences/applied-mineralogy/cement-mineralogy/pvaopc-interaction»

Zingg, A.; Winnefeld, F.; Holzer, L.; Pakusch, J.; Becker, S.; Figi, R.; Gauckler L. (2009). "Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts". *Cement Concrete Composites* 31, pp. 153-162.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

OBJETIVOS

A pesar de la crisis económica mundial, en el año 2009 la producción mundial de cemento ascendió a unos 3.000 millones de toneladas anuales, de los cuales, aproximadamente un 9 % se producen en Europa, siendo utilizadas fundamentalmente para producir hormigón (www.cembureau.be). El hormigón y el cemento son materiales indispensables para la construcción, y desde hace unos años, junto al cemento y los áridos, los aditivos orgánicos son componentes básicos de ese hormigón. Hoy en día no se diseña un hormigón estructural sin la presencia de un aditivo en su composición. Se estima que en Europa más del 70 % de los hormigones preparados contienen aditivos plastificantes o superplastificantes (www.ecra-online.org/ecra).

En los últimos años, el desarrollo de hormigones autocompactantes y de altas prestaciones ha sido posible gracias al empleo y desarrollo de aditivos superplastificantes basados en PCE. Estos aditivos inducen una disminución del contenido de agua del hormigón de hasta un 40 %, siendo dicha reducción superior a la que originan los aditivos superplastificantes convencionales. Esta reducción en el contenido de agua produce una reducción de la porosidad, incrementando consecuentemente sus propiedades mecánicas y durables. Además, estos aditivos producen una mejora en términos de trabajabilidad y de las propiedades reológicas de los hormigones, lo que posibilita la puesta en obra en zonas de difícil acceso, un mejor recubrimiento de armaduras, etc.

Sin embargo, la utilización de estos aditivos basados en PCE puede implicar importantes problemas asociados a pérdidas rápidas de la fluidez, excesivos retrasos del fraguado, anómalos comportamientos reológicos, etcétera. Tales fenómenos son debidos, en la gran

2. OBJETIVOS

mayoría de las ocasiones, a problemas de incompatibilidad cemento-aditivo. Además, los aditivos superplastificantes interactúan con los componentes del cemento pudiendo afectar a los procesos reactivos, a la morfología y microestructura de los productos de reacción, y a las propiedades reológicas, mecánicas y durables.

La experiencia práctica ha demostrado que el comportamiento de estos aditivos varía de manera muy sustancial dependiendo de su formulación y estructura molecular y de las características y composición de los hormigones, siendo el cemento el componente del hormigón con mayor influencia. En ocasiones, en la puesta en obra, la selección del aditivo se hace de manera empírica, ya que hasta la fecha no existe un estudio riguroso en torno a la compatibilidad de estos aditivos PCE con diferentes tipos de cemento, más concretamente con cementos con diferente finura, composición química y/o mineralógica y presencia de adiciones minerales.

En este sentido, es bastante conocido el efecto que inducen los aditivos superplastificantes convencionales (basados en lignosulfonatos, melaminas, naftalenos) sobre el comportamiento en pastas, morteros y hormigones. Sin embargo, hasta el momento, no se ha logrado establecer completamente qué factores afectan al comportamiento de aditivos PCE con los cementos, ni cual es la relación existente entre las diferencias estructurales asociadas a esos aditivos y el comportamiento final de los cementos y hormigones. En especial, hay lagunas de conocimiento científico cuando se emplean cementos que pueden tener diferente composición química y con características especiales (cementos resistentes a sulfatos o cementos blancos), mineralógica (cementos de aluminato de calcio) y naturaleza y cantidad de adiciones (ceniza volantes, escorias vítreas de horno alto, caliza, etc.).

Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo es:

Estudiar el comportamiento entre diferentes cementos normalizados (con distinta finura, contenido en aluminatos, adiciones minerales y composición mineralógica) y aditivos superplastificantes basados en éteres policarboxilatos (PCE) con diferente estructura molecular.

Para alcanzar este objetivo se han establecido los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar la compatibilidad de aditivos PCE con diferentes estructuras moleculares y cementos normalizados, de diferente finura, contenido en aluminatos, adición mineral y composición mineralógica.
2. Estudiar el efecto de estos aditivos PCE en la hidratación de los cementos, así como en la naturaleza y microestructura de los productos de reacción formados.
3. Estudiar el efecto de aditivos PCE sobre la reducción de agua y sobre las propiedades mecánicas y durables de morteros de cemento.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y MÉTODOS DE ENSAYO

A continuación se exponen las diferentes técnicas instrumentales y equipos utilizados en la presente Tesis Doctoral.

3.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se empleó en este trabajo con dos objetivos diferentes:

- a Determinar cualitativamente la composición mineralógica de las muestras, fundamentalmente en el seguimiento de la hidratación de las pastas y caracterización de las adiciones utilizadas en este trabajo. Se utilizó un difractómetro D8 Advance, de BRUKER AXS, con un detector ultra rápido de RX “Lynxeye”, ánodo de Cu de 2,2 kW, sin monocromador. Las medidas se realizaron de 5 a 60° (2 θ) durante 24 minutos. El generador de tensión (tubo de rayos X) trabajó a 40 kV y 30 mA y la muestra no se giró durante la medida.
- b Determinar cuantitativamente la composición mineralógica por el método de Rietveld (Rietveld, H.M. 1969). Se utilizó para la caracterización de los cementos anhidros empleados y de las fases sintetizadas. Para la caracterización de los cementos anhidros se empleó un difractómetro PANalytical X’Pert PRO MPD, con un monocromador primario del tipo Johansson con un cristal de Ge (111), que proporciona una radiación estrictamente monocromática CuK α 1 y un detector X’Celerator RTMS (*Real Time Multiple Strip*) constituido por 128 detectores de Si

3. EXPERIMENTAL

colocados en línea. Las medidas se realizaron de 10 a 70° (2 θ) durante dos horas. El tubo trabajó a 45 kV y 35 mA y la muestra no se giró durante la medida. Para el estudio de las fases sintéticas del cemento se utilizó el difractómetro D8 Advance de BRUKER de 5 a 70° (2 θ) durante cinco horas y 31 minutos.

El método de Rietveld consiste en ajustar el difractograma experimental a uno previamente calculado a partir de difractogramas aislados de cada fase presente en el cemento. Los cementos con adición de ceniza volante y de escoria vítrea de horno alto, CEM II/AV 42,5R y CEM III/B 32,5R respectivamente, se mezclaron con Al₂O₃ (\approx 30 % en peso), para cuantificar el contenido de material amorfo. Dicho contenido se determinó según el procedimiento propuesto por De la Torre *et al.* (De la Torre, A.G. *et al.* 2001) e incluye todo el material que no tiene estructura cristalina (por ejemplo, cenizas volantes, escorias de horno alto, etc.), pequeñas fases cristalinas no identificadas (que están por debajo de 0,3 % en peso) y defectos de los cristales y bordes de grano.

Previo al registro de todos los difractogramas las muestras se tamizaron para conseguir un tamaño de partícula o grano inferior a 45 μ m.

3.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopía infrarroja se utilizó en este trabajo en la caracterización de los materiales de partida, así como en el seguimiento de la hidratación de las pastas en ausencia y presencia de aditivos.

Los espectrofotómetros utilizados fueron un ATTI MATTSON Génesis, y un Nicolet 6700 de *Thermo Scientific*. En todas las determinaciones se empleó el método del comprimido de KBr. Para ello, se mezcló 1 mg de muestra sólida con 300 mg de KBr en mortero de ágata y posteriormente se compactó a vacío en un troquel especial hasta obtener un disco transparente que se coloca en la trayectoria del haz. Los espectros se obtuvieron a partir de 64 barridos en el rango de 4.000 a 400 cm⁻¹.

3.1.3. Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FTRaman)

La espectroscopía Raman se utilizó en la caracterización estructural de los aditivos utilizados en el presente trabajo. Los espectros Raman se obtuvieron en un espectrofotómetro BRUKER modelo RFS 100 con transformada de Fourier, y un láser de 130 mW de potencia. Para cada muestra se registraron 1.000 barridos en el rango de números de onda de 3.200 a 80 cm^{-1} .

3.1.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

Las medidas de absorción UV-VIS se llevaron a cabo en un espectrofotómetro SHIMADZU 2100 de doble haz. Las medidas realizadas para la caracterización de los aditivos se realizaron sobre disoluciones muy diluidas, en cubetas de cuarzo y con agua destilada como referencia.

3.1.5. Espectroscopía de absorción atómica (AA)

El contenido en álcalis de los cementos y el contenido de Na^+ y K^+ en los aditivos superplastificantes se determinaron en un equipo de absorción atómica Perkin Elmer 1100-B con llama de aire-acetileno y en modo de emisión. Las condiciones experimentales fueron: potencia 1 kW; flujo de plasma 15 L/min; flujo auxiliar 1,50 L/min; flujo del nebulizador 0,85 L/min y altura de visión 12 mm.

3.1.6. Analizador elemental

El análisis elemental de los aditivos se realizó empleando un analizador elemental Carlo Erba EA 1100. Las muestras fueron analizadas en estado sólido a partir del secado a vacío de los aditivos.

3.1.7. Resonancia magnética nuclear (RMN)

3.1.7.1. Resonancia magnética nuclear de líquidos

Para la caracterización de los aditivos se utilizó un equipo Varian Unity 500. El registro de los espectros de RMN de ^{13}C y ^1H de los aditivos se llevó a cabo en disolución en agua deuterada de los aditivos previamente desecados.

3.1.7.2. Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN-MAS)

La técnica de rotación con ángulo mágico (MAS) implica la rotación rápida de las muestras sólidas a una frecuencia superior a 2 kHz en un recipiente de muestras especial que se mantiene en un ángulo de 57,4 grados respecto al campo aplicado. El sólido, entonces, se comporta como un líquido que gira en el campo. Esta técnica permite eliminar el ensanchamiento de línea debido a la anisotropía del desplazamiento químico (Skoog, D.A. *et al.* 2001).

Los espectros de RMN-MAS de ^{29}Si y ^{27}Al se utilizaron para caracterizar los cementos CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR, BL I 52,5R y CAC anhidros y sus productos de hidratación, y se realizaron en un Bruker MSL 400. Las señales químicas se obtuvieron en ppm. Las condiciones de registro para ambos núcleos se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales de registro para ^{29}Si y ^{27}Al RMN-MAS

Núcleo	^{29}Si	^{27}Al
Frecuencia de resonancia (Hz)	79,49	104,2
Número de adquisiciones	800	200
Tiempo de relajación de la señal (s)	5	5
Velocidad de rotación de la muestra (kHz)	4	12
Referencia	Trimetil-silano	Tricloruro de aluminio

Tras el registro de los espectros, se llevó a cabo la deconvolución de las curvas mediante el programa informático “dmfit” que permite ajustar la curva teórica a la curva experimental (Massiot, D. *et al.* 2002).

3.1.8. Cromatografía iónica

Las concentraciones de los iones Na^+ , K^+ y SO_4^{2-} en el ensayo de determinación de sulfatos solubles en los cementos, se obtuvieron en un cromatógrafo iónico de Dionex, con un “loop” de 50 μL . La determinación de cationes se utilizó ácido metanosulfónico (20mM) como eluyente en una columna CS12 y flujo de 1,20 mL/min. Para los aniones, el eluyente era una mezcla de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, (35mM/1mM) y columna AS14 y flujo de 1 mL/min.

3.1.9. Cromatografía de exclusión molecular. Dispersión de luz

El peso molecular de los aditivos orgánicos se determinó a través de un equipo de cromatografía de exclusión molecular. Esta técnica consiste en hacer pasar una disolución diluida del polímero a través de una columna rellena con un gel microporoso, de manera que la separación de los componentes se hace por tamaño molecular.

El equipo utilizado fue un cromatógrafo Waters con un detector de índice de refracción Waters 2414 y un detector de láser multiángulo de dispersión de luz (MALLS) Dawn DSP-F (Wyatt technology). Este detector está equipado con un láser de argón ($\lambda_0=488\text{nm}$)

3. EXPERIMENTAL

como fuente. El eluyente utilizado fue NaNO_3 0,5M y se trabajó a una temperatura de 30 °C. Previo a esta medida se determinó el índice refractivo diferencial (dn/dc) en un refractómetro Wyatt/Optilab 903 a la misma longitud de onda que el láser, y con disoluciones de los aditivos en el rango de 0,5-5,0 mg/mL.

Se obtienen entonces, los valores de peso molecular de los aditivos y su polidispersidad (r) [Ecuación 3.1] cuyo valor es siempre superior a 1. Cuando toma valores próximos a 1 ($1 < r < 1,3$), se dice que la muestra de polímero es monodispersa.

$$r = M_w/M_n \quad \text{Ecuación [3.1]}$$

donde M_w es la masa molecular media (en masa) y M_n es la masa molecular media nominal y definidas a su vez por las ecuaciones 3.2 y 3.3, respectivamente.

$$M_w = \sum w_i \cdot M_i / \sum w_i \quad \text{Ecuación [3.2]}$$

$$M_n = \sum n_i \cdot M_i / \sum n_i \quad \text{Ecuación [3.3]}$$

donde w_i es la fracción en peso de macromoléculas con un grado de polimerización i . (Boyd, R.H. y Phillips, P.J. 1993); n_i es el número de macromoléculas con un grado de polimerización i y M_i es la masa molar de una macromolécula de grado de polimerización i .

3.1.10. Viscosidad rotacional de los aditivos

La viscosidad rotacional de los aditivos orgánicos utilizados en el presente trabajo (SP2, SP3 y SP4) se llevó a cabo en un viscosímetro Haake Rheowin Pro RV1 con un rotor cilíndrico con terminación cónica Z-20 y velocidad de cizalla 300 s^{-1} . La viscosidad del aditivo SP1 se determinó en un viscosímetro Haake con vaso MV DIN, rotor MV DIN 5319 y velocidad de cizalla de 500 s^{-1} , debido a que su viscosidad estaba por debajo del límite de detección del equipo utilizado en las otras tres muestras. Todas las determinaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

3.1.11. Granulometría de difracción por rayos láser

Se utilizó un analizador Helos 12K de la marca Sympatec. Las muestras se analizaron suspendidas en alcohol isopropílico, con un tiempo de ultrasonidos de 60 s y tiempo de medida de 15 s.

3.1.12. Calorimetría de conducción isoterma

El estudio de la hidratación de las pastas se monitorizó en un calorímetro de conducción isoterma TAM Air de Thermometric, que consta de un bloque único con ocho canales para ocho medidas simultáneas. Cada canal es doble, uno para la muestra y otro para la referencia, que debe tener la misma capacidad calorífica que la muestra. El bloque calorimétrico está termostatzado por una corriente de aire forzado a través de un módulo Peltier. Cuando se produce calor en la muestra, la temperatura del módulo cambia y se genera un voltaje proporcional al flujo de calor a través del módulo Peltier. Tanto las muestras como las referencias se introducen en una ampolla de vidrio que posteriormente se sella para evitar pérdidas de calor.

3.1.13. Análisis termogravimétrico (TG) y termico diferencial (ATD)

El equipo utilizado fue un TGA-DCS-DTA Q600 de TA Instruments con doble brazo, uno para muestra y otro para referencia. El programa de evolución de la temperatura utilizado fue el siguiente: se incrementó la temperatura a 10 °C/min desde 25 hasta 80 °C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora, para asegurar la pérdida de agua libre. Posteriormente se utilizó una rampa hasta 1.050 °C a 4 °C/min. Se utilizaron cápsulas de platino y flujo de nitrógeno (100 mL/min). Se pesaron aproximadamente 20 mg de muestra y la cantidad equivalente de Al₂O₃ como referencia. La sensibilidad de la balanza es de 0,1 µg.

3.1.14. Analizador de carbono orgánico total (TOC)

El equipo utilizado fue un TOC-V modelo CSH/CSN de Shimadzu con un detector infrarrojo, catalizador de platino con base de alúmina, y aire sintético como gas de arrastre (Figura 3.1).

El equipo determina el carbono orgánico total por diferencia entre la medida obtenida para el carbono total (TC) y el carbono inorgánico (IC). Para analizar el contenido en TC de la muestra, el equipo inyecta directamente una parte de la misma en un horno a 680 °C, donde todo el carbono (orgánico e inorgánico) se convierte en dióxido de carbono, que mediante un gas de arrastre es conducido al detector infrarrojo.

Para analizar el contenido en IC, el equipo inyecta otra parte de la muestra en un reactor que contiene ácido fosfórico. Todos los carbonatos presentes en la muestra pasan a la forma de dióxido de carbono según las reacciones siguientes:



Finalmente, el CO₂ es conducido por el gas de arrastre hasta el detector infrarrojo.



Figura 3.1. Analizador de carbono orgánico total

3.1.15. Equipo de potencial zeta (Acoustosizer)

Los valores de potencial zeta para este estudio se llevaron a cabo en un AcoustoSizer IIS (Colloidal Dynamics Inc.) (ver Figura 3.2). Este equipo permite determinar el potencial zeta de suspensiones a partir de ondas sonoras generadas por las partículas. El proceso de medida es el siguiente: se aplica un campo eléctrico de alta frecuencia (en el rango generalmente de los MHz) al coloide, que origina que las partículas cargadas se muevan y produzcan una onda sonora. Esta onda posee la misma frecuencia que el campo aplicado. Este efecto recibe el nombre de “ESA effect” (*Electrokinetic sonic amplitude*).

A partir de esta señal, se obtiene la movilidad dinámica del conjunto de las partículas en suspensión. La movilidad dinámica depende a su vez de la distribución de tamaño de partículas y del potencial zeta de las mismas, de manera que, a través de determinadas ecuaciones, el software del equipo calcula el valor del potencial zeta de nuestra suspensión. El potencial zeta ha sido calculado utilizando el modelo de Smoluchowski (Hunter, R.J. 2001). Este modelo se utiliza generalmente para muestras con partículas inferiores a 10 μm . Sin embargo, es igualmente válido cuando los valores de κa (a es el radio de la partícula y κ es el parámetro de Debye) son o extremadamente grandes ($\kappa a > 100$) o muy pequeños ($\kappa a < 1$), siendo entonces independiente el tamaño de la partícula. En estas condiciones el potencial zeta se calcula según la ecuación [3.4]:

$$\zeta = (\eta \cdot \mu) / \epsilon \quad \text{Ecuación [3.4]}$$

donde ζ es el potencial zeta, η es la viscosidad del medio, μ es la movilidad de las partículas y ϵ es la permisividad eléctrica.



Figura 3.2. Acoustosizer IIS de Colloidall Dynamics

3.1.16. Equipo para la determinación de los parámetros reológicos

El equipo utilizado fue un viscosímetro Haake Rheowin Pro RV1 (Figura 3.3) con un rotor cilíndrico (Z38/S) con acanaladuras para evitar fenómenos de deslizamiento de las pastas. El viscosímetro dispone de un sistema de recirculación de agua acoplado al sistema que permite la termostatización del equipo.



Figura 3.3. Viscosímetro Haake Rheowin Pro RV1

3.1.17. Medida de fluidez de las pastas aditivadas.

Ensayo de *minislump*

Para la determinación de la fluidez de las pastas en ausencia y presencia de aditivos se utilizó el ensayo del minicono o *minislump* que es una modificación al propuesto por Kantro (Kantro, D.L. 1981). Las pastas se prepararon a partir de 500 g de cemento con la relación agua/cemento determinada para cada cemento. Se amasaron en una amasadora Ibertest Autotest 200/10 y se amasan durante 1,5 min a velocidad lenta (140 rpm), 30 s de paro y 1,5 min a velocidad rápida (285 rpm). A los tiempos determinados se introdujeron en un molde troncocónico de dimensiones 190 x 381 x 572 mm, para posteriormente retirarlo y, tras 10 golpes en la mesa de sacudidas, medir el diámetro de la torta. Cuanto mayor sea el diámetro obtenido, mayor será la fluidez de la pasta.

3.1.18. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX)

La morfología de los morteros en ausencia y presencia de aditivos se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM-5400 con fuente de wolframio. Las muestras se fijaron a un portamuestras metálico mediante un adhesivo de carbón conductor. La superficie de la muestra se metalizó con carbón, en un equipo Emscope TB500, para garantizar la conductividad. El microscopio permite realizar análisis químicos puntuales por energías dispersivas de rayos X con un detector de silicio/litio y mediante el programa Link Isis de Oxford Instruments.

3.1.19. Porosimetría de intrusión de mercurio

La medida del porcentaje de tamaño y volumen de los poros de los morteros en ausencia y presencia de aditivos se determinó mediante porosimetría de intrusión de mercurio. El sistema utilizado consiste en la introducción de mercurio a altas presiones en los poros del material. El equipo utilizado fue un Micromeritics Autopore IV 9500, que alcanza presiones de hasta 32.000 Psi, lo que equivale a la determinación de tamaños de poro de hasta 0,0067 μm .

3.1.20. Determinación del aire ocluido en morteros

El aire ocluido en morteros en ausencia y presencia de un aditivo PCE se realizó con un medidor de aire ocluido manual modelo C0050 Form-Test por el método de presión, conforme a la norma UNE-EN 1015-7:1998.

3.1.21. Prensa de rotura de morteros

La determinación de las resistencias a flexión y compresión de las probetas de mortero se realizó en una prensa hidráulica, modelo Ibertest Autotest 200/10 y conforme a la norma UNE-EN 196-1. Para la determinación de la resistencia a flexión se aplicó una carga verticalmente a una velocidad de $50 \text{ N/s} \pm 10 \text{ N/s}$ hasta rotura. Los ensayos a compresión se realizaron sobre las mitades obtenidas tras el ensayo a flexión, a una velocidad de $2.400 \text{ N/s} \pm 200 \text{ N/s}$ hasta rotura.

BIBLIOGRAFÍA

Boyd, R.H.; Phillips, P.J. (1993). "The science of polymer molecules". Cambridge University Press.

De la Torre, A.G.; Bruque, S.; Aranda, M.A.G. (2001). "Rietveld quantitative amorphous content analysis". Journal Applied Crystallography 34, pp. 196-202.

Hunter, R.J. (2001). "Measuring zeta potential in concentrated industrial slurries". Colloids and Surfaces 195, pp. 205-214.

Kantro, D.L. (1980). "Influence of Water-Reducing Admixtures on the Properties of Cement Paste- A Miniature Slump Test". Cement Concrete Aggregates 2, (2). pp. 95-102.

Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. (2002). "Modelling one- and two-dimensional solid state NMR spectra". Magnetic Resonance Chemistr, 40 (1), pp. 70-76.

Rietveld, H.M. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". Journal Applied Crystallography 2, pp. 65-71.

Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. (2001). "Principios de análisis instrumental". Mc Graw Hill.

UNE-EN 196-1:2005. "Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas".

UNE-EN 1015-7:1998. "Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 7: Determinación del contenido en aire en el mortero fresco".

CAPÍTULO 4

MATERIALES. SÍNTESIS Y **CARACTERIZACIÓN**

4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta la caracterización de los materiales utilizados en esta Tesis Doctoral, así como la metodología utilizada en dicha caracterización. Además, se describe el proceso de síntesis de las fases del cemento preparadas. Los materiales que se han utilizado comprenden:

- Dos fases del cemento, C_3S y C_3A , sintetizadas en laboratorio.
- Ocho cementos comerciales normalizados: CEM I 42,5R, CEM I 52,5R, CEM I 52,5N/SR, BL I 52,5R, CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R, CEM III/B 32,5R y CAC 32,5R (en adelante CAC).
- Tres adiciones minerales (ceniza volante, caliza y escoria vítrea de horno alto)
- Cuatro aditivos superplastificantes: SP1, SP2, SP3 y SP4.

La caracterización de todos estos materiales es fundamental en este estudio puesto que se pretende conocer qué factores asociados, tanto a los diferentes cementos normalizados como a los aditivos, afectan a su interacción y compatibilidad y consecuentemente a las propiedades reológicas e hidratación de las pastas, así como en el comportamiento resistente y durable de los morteros.

4.2. SÍNTESIS DE LAS FASES ANHIDRAS DEL CEMENTO

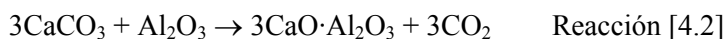
Las fases sintetizadas para este trabajo fueron el silicato tricálcico (C_3S) y el aluminato tricálcico (C_3A).

- Silicato tricálcico (C_3S). El silicato tricálcico se sintetizó a partir de $CaCO_3$ y SiO_2 teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción [4.1]



Así, para sintetizar 100 g de C_3S se mezclaron 131,5 g de $CaCO_3$ y 26,31 g de SiO_2 (teniendo en cuenta la pérdida a fuego correspondiente de este reactivo). Se homogeneizaron en mortero de ágata con etanol como medio coadyuvante y se secó completamente con una lámpara IR. Una vez seca la muestra, se formaron pastillas en una prensa y se introdujeron en un horno, desde temperatura ambiente hasta 1.450 °C y se mantuvieron a esta temperatura durante seis horas. A continuación, las pastillas se molieron en mortero de ágata y el proceso se repitió hasta comprobar mediante DRX la pureza de la muestra. Una vez finalizado cada proceso, se tamizó todo el C_3S obtenido por debajo de tamiz de luz de malla de 45 μm y se homogeneizó en túrbula durante una hora.

- Aluminato tricálcico (C_3A). El aluminato tricálcico se sintetizó a partir de $CaCO_3$ y Al_2O_3 teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción [4.2]



Para sintetizar 100 g de C_3A cúbico se mezclaron 111,12 g de $CaCO_3$ y 37,73 g de Al_2O_3 (teniendo en cuenta la pérdida a fuego correspondiente de este reactivo). El procedimiento fue el mismo que el utilizado para la síntesis del C_3S , excepto que la temperatura del horno fue de 1.430 °C. La pureza de la muestra se comprobó también por DRX. En ambas fases se comprobó además por DRX que no quedaba CaO libre en las muestras.

4.3. METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

4.3.1. Caracterización de las fases sintéticas de los cementos

4.3.1.1. Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica de las fases C_3S y C_3A se llevó a cabo mediante:

- a. Difracción de rayos X y correspondiente análisis mediante el método de Rietveld, según la técnica descrita en el apartado 3.1.1.b.
- b. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de las fases se obtuvieron según lo descrito en el apartado 3.1.2.

4.1.1.2. Determinación de la distribución del tamaño de partícula

Para la caracterización superficial de las fases se utilizó la granulometría de difracción por rayos láser según lo descrito en 3.1.11.

4.3.2. Caracterización de los cementos

Los cementos fueron caracterizados química y mineralógicamente y se determinó su superficie específica y la distribución del tamaño de partícula. Además se realizó la determinación del contenido en sulfatos solubles en los cementos. Por último, se llevó a cabo la caracterización físico-mecánica de acuerdo a UNE-EN 196:1 1996 y UNE-EN 196:3 1996.

4.3.2.1. Análisis químico

La composición química de los cementos se determinó conforme a las normas UNE-EN 196-2:1996 y UNE 80230:1999. Además, se analizó el contenido en cal libre de cada cemento según la norma UNE 80243:1986. Asimismo, se determinó el contenido en álcalis por espectrofotometría de absorción atómica de una disolución diluida de cada cemento, tras ataque con ácido clorhídrico, y el residuo insoluble según la norma UNE 80230:1999.

4.3.2.2. Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica de los cementos se determinó a través de dos técnicas:

- a. Difracción de rayos X. Los datos de difracción de rayos X de polvo y su análisis mediante el método de Rietveld de los ocho cementos normalizados se obtuvieron con la técnica descrita en el apartado 3.1.1.b.
- b. Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de los cementos se obtuvieron según lo descrito en el apartado 3.1.2.

4.3.2.3. Determinación del contenido de sulfatos solubles en los cementos

Para determinar el contenido en sulfatos solubles de los cementos, se pesó 1 g de cemento y se mezcló con 100 mL de agua desionizada, manteniéndose en agitación durante 30 min. A continuación se filtró con papel de filtro. Se determinó el contenido en Na^+ , K^+ y SO_4^{2-} de la disolución con el cromatógrafo iónico descrito en 3.1.8. A partir de los valores obtenidos de los iones Na^+ y K^+ se determinó qué porcentaje de los sulfatos medidos correspondía a sulfatos solubles alcalinos, y por diferencia se establecieron los correspondientes a sulfatos cálcicos.

4.3.2.4. Determinación de la superficie específica y de la distribución del tamaño de partícula

Para la caracterización de la superficie específica y distribución del tamaño de partícula de los cementos se utilizaron las siguientes técnicas:

- a. Superficie específica Blaine: Se determinó en un permeabilímetro Blaine según la norma UNE 80122:1991.
- b. Granulometría de difracción por rayos láser: Según lo descrito en 3.1.11.

4.3.2.5. Caracterización físico-mecánica

Se determinó el valor de consistencia de pastas de los ocho cementos, así como sus tiempos de inicio y final de fraguado con la aguja de Vicat conforme a la norma UNE-EN 196:3 1996. Además se determinó el valor de expansión con las agujas de Le Chatelier conforme a la misma norma. La determinación de las resistencias mecánicas de las probetas de los morteros preparados a partir de los ocho cementos, a flexión y compresión se realizó conforme a la norma EN-196:1 1996.

4.3.3. Caracterización de las adiciones minerales

En la presente Tesis Doctoral se utilizaron tres adiciones:

- Una ceniza volante procedente de la central termoeléctrica de La Robla (León) que utiliza carbón de antracita y hulla como combustible.
- Una escoria vítrea de horno alto, de la empresa ENSIDESA.
- Una caliza de la empresa Cemex, en Buñol (Valencia).

Las adiciones minerales fueron caracterizadas química y mineralógicamente y se determinó su superficie específica y distribución de tamaño de partícula.

4.3.3.1. Análisis químico

La composición química de las adiciones se determinó por la norma UNE-EN 80230:1999.

Para la ceniza volante, se determinó además el porcentaje de sílice amorfa según la norma UNE 80225-1993 EX.

En la escoria vítrea de horno alto se determinó también el contenido en fase vítrea por difracción de rayos X (DRX) según la norma de la *British Standards Institution* (BSI BS*6699 92) y por microscopía óptica de luz transmitida polarizada de acuerdo al método de Hooton y Emery (Hooton, R.D. y Emery J.J. 1983).

4.3.3.2. Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica de las adiciones se determinó a partir de DRX, en este caso sin aplicar el método de Rietveld, tal y como está descrito en el apartado 3.1.1.a. y a través de FTIR con la misma metodología empleada en la caracterización de los cementos (ver apartado 4.3.2.2.b).

4.3.3.3. Determinación de la superficie específica y de la distribución del tamaño de partícula

Se utilizó el método Blaine y la granulometría de difracción por rayos láser en las mismas condiciones utilizadas para los cementos (ver apartado 4.3.2.4.).

4.3.4. Caracterización de los aditivos superplastificantes

En esta Tesis Doctoral se han utilizado cuatro precursores de aditivos superplastificantes basados en PCE, denominados: SP1, SP2, SP3 y SP4.

4.3.4.1. Caracterización físico-química

Para cada uno de los aditivos se determinaron las siguientes propiedades físico-químicas: color, extracto seco o contenido en sólidos de cada muestra (UNE-EN 480-8), pH (UNE-EN 1262), densidad y viscosidad rotacional, según lo descrito en el apartado 3.1.10. También se determinó el peso molecular de los aditivos mediante medidas de cromatografía de exclusión molecular, con un detector de dispersión de luz (apartado 3.1.9.).

4.3.4.2. Caracterización química e iónica

Para la caracterización química e iónica de los aditivos, se determinó el contenido en carbono, azufre, nitrógeno e hidrógeno por medio de un analizador elemental (ver 3.1.6.), así como el contenido de los iones Na^+ y K^+ presentes en cada aditivo (ver 3.1.5.) a través de espectroscopía de absorción atómica. El contenido de estos iones es de fundamental importancia, pues se encuentra, principalmente, en forma de sales carboxilato sódicas y potásicas en los aditivos.

4.3.4.3. Caracterización estructural

Una vez conocida la composición química e iónica de los aditivos es importante llevar a cabo una identificación de los grupos funcionales y de las estructuras características de los mismos. Para ello, se utilizaron las siguientes técnicas:

- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros obtenidos mediante FTIR permitieron identificar los distintos grupos funcionales presentes en los aditivos. Asimismo, se determinó la proporción de cada uno de ellos según la metodología propuesta en la bibliografía (Grzeszczyk, S. y Sudol, M. 2003). Los espectros de IR se realizaron con la misma metodología descrita en

el apartado 3.1.2 y conforme a la norma UNE-EN 480-6 1997, sobre la muestra de aditivo sólido obtenida por secado a vacío.

- Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman). Los espectros Raman de los aditivos se obtuvieron directamente en estado líquido y con la metodología expuesta en el apartado 3.1.3.
- Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS). La espectroscopía UV-VIS permite determinar compuestos aromáticos y grupos con enlaces conjugados presentes en los aditivos. Se aplicó esta técnica sobre disoluciones muy diluidas de los aditivos en agua destilada (1/1.000 para SP1, SP2 y SP3 y 1/5.000 para SP4, con agua destilada) para optimizar la obtención del espectro. El equipo utilizado está descrito en el apartado 3.1.4.
- Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . La caracterización de los aditivos también se realizó mediante RMN de líquidos según la metodología expuesta en el apartado 3.1.7.1.

4.4 RESULTADOS

4.4.1. Caracterización de las fases sintéticas de los cementos

4.4.1.1. Caracterización mineralógica

Las Figuras 4.1 y 4.2 presentan los difractogramas y el ajuste de Rietveld (Rietveld, H.M. 1969), obtenidos para las fases C_3S y C_3A . En la Tabla 4.1 se muestra la composición mineralógica determinada por DRX aplicando el método de Rietveld a las dos fases sintetizadas, con el análisis normalizado al 100 % de fases cristalinas.

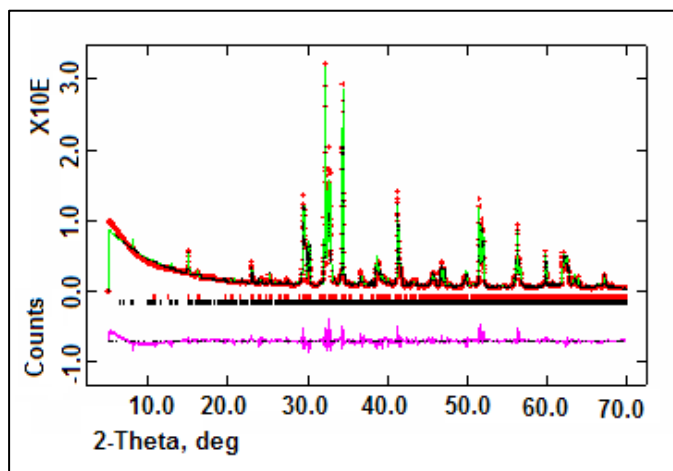


Figura 4.1. Difractograma con ajuste de Rietveld del C_3S

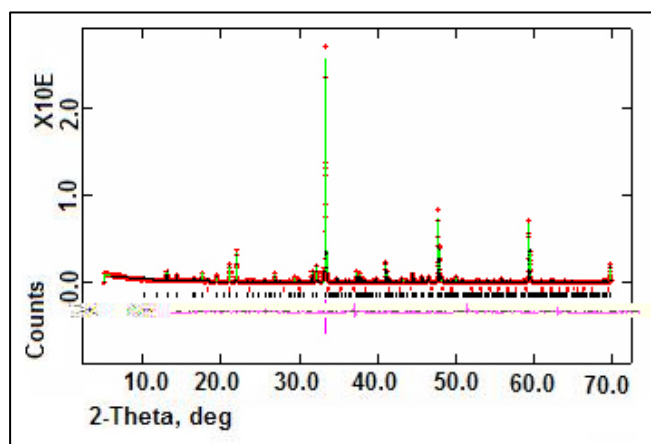


Figura 4.2. Difractograma con ajuste de Rietveld del C_3A

Tabla 4.1. Composición mineralógica cuantitativa de las fases C_3S y C_3A sintetizadas (% peso)

	C_3S	C_3A
C_3S triclínico	61,03 ($\pm 0,10$)	
C_3S monoclinico	38,97 ($\pm 0,10$)	
C_3A cúbico		99,00 ($\pm 0,01$)
$C_{12}A_7$ (mayenita)		1,00 ($\pm 0,10$)

Entre paréntesis la desviación estándar

A la vista de estos resultados, las fases sintéticas presentan una composición mineralógica adecuada con una pureza de al menos el 99 %.

En la Figura 4.3 se presentan los espectros FTIR de las fases sintetizadas.

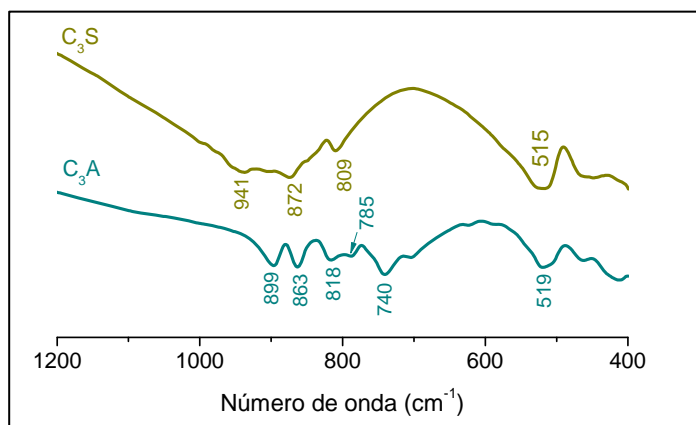


Figura 4.3. Espectros FTIR del C₃S y del C₃A sintetizados

En el espectro infrarrojo del C₃S se observan señales entre 941 cm⁻¹ y 872 cm⁻¹ correspondientes con la vibración de tensión ν_3 del enlace (Si-O), así como la presencia de una señal débil a 809 cm⁻¹ asignable a la vibración de tensión simétrica ν_1 de los tetraedros de silicato. La banda a 515 cm⁻¹ se corresponde con la vibración ν_4 de deformación de los tetraedros de silicato (O-Si-O) (Bensted, J. y Prakash Varma, S. 1974).

El espectro FTIR del C₃A, por su parte, presenta una serie de señales entre 700 y 900 cm⁻¹ asignadas a vibraciones ν_1 (AlO₄), destacando la banda a 740 cm⁻¹ característica del C₃A (Vázquez, T. 1971).

4.4.1.2. Determinación de la distribución del tamaño de partícula

La Figura 4.4 muestra la distribución granulométrica y el porcentaje acumulativo de las fases C₃S y C₃A.

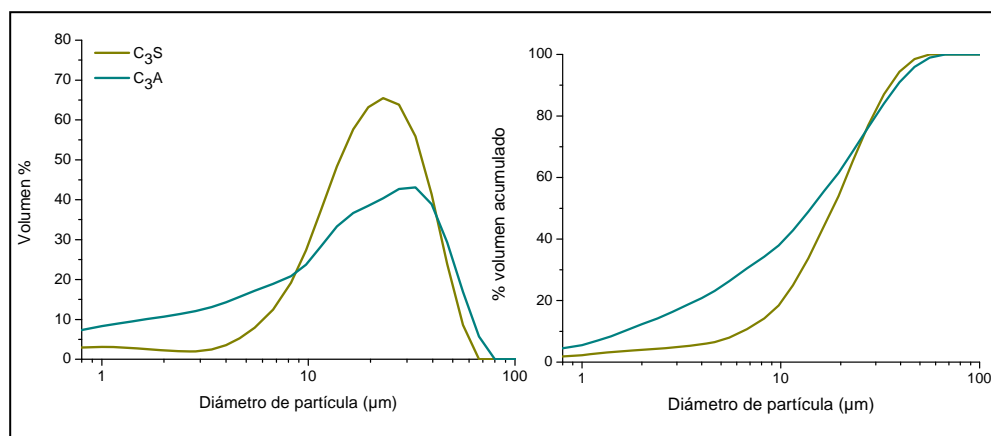


Figura 4.4. a) Distribución de tamaño de partícula y b) porcentaje acumulativo de las fases C_3S y C_3A

En la Tabla 4.2 se muestran los valores del tamaño de partícula del 10, 50 y 90 % en volumen de cada fase.

Tabla 4.2. Tamaño de partícula del 10, 50 y 90 % en volumen de las adiciones

	10 % de la muestra con tamaño inferior (μm)	50 % de la muestra con tamaño inferior (μm)	90 % de la muestra con tamaño inferior (μm)
C_3S	7,10	19,79	38,80
C_3A	1,77	15,51	42,02

De los datos de la Tabla 4.2 y las gráficas de la Figura 4.4 se observa que el C_3A presenta un mayor volumen de partículas con tamaño inferior a 10 μm y, por lo tanto, podríamos considerar que es más fino que el C_3S .

4.4.2. Caracterización de los cementos

4.4.2.1. Análisis químico

En la Tabla 4.3 se muestra la composición química de los ocho cementos utilizados, así como su contenido en cal libre. Los resultados obtenidos concuerdan con las especificaciones

4. MATERIALES. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

químicas de cada uno de los cementos. Según el análisis químico, el porcentaje de caliza utilizado como adición en el cemento CEM II/BL 32,5R es del 22,25 %.

Tabla 4.3. Composición química de los cementos utilizados (% peso)

	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	CEM I 52,5NSR	BL I 52,5R	CEM II/AV 42,5R	CEMII/BL 32,5R	CEMIII/B 32,5R	CAC
P.F	3,28	1,92	2,56	3,43	1,77	10,59	0,60	0,22
R.I.	1,04	0,41	0,73	0,11	8,82	1,06	0,44	2,26
SiO ₂	21,13	19,08	20,09	20,94	16,01	11,84	29,50	3,27
Al ₂ O ₃	4,16	7,50	6,17	4,40	6,51	5,20	11,39	44,91
Fe ₂ O ₃	3,80	1,40	2,30	0,10	3,81	0,81	1,73	15,01
CaO	63,34	62,54	62,49	66,88	58,73	63,16	47,26	33,53
MgO	0,13	0,20	0,18	0,24	0,16	0,33	5,67	0,81
SO ₃	3,06	6,31	2,81	3,12	3,07	4,54	1,11	-
S ²⁻	-	-	-	-	-	-	1,04	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	1,46
Na ₂ O	0,25	0,32	0,27	0,20	0,27	0,20	0,27	0,26
K ₂ O	0,74	0,80	0,73	0,60	0,56	0,50	0,71	-
Total	100,93	100,48	98,33	100,02	99,69	98,75	99,72	101,73
Cal libre	1,28	1,58	0,50	1,29	1,34	1,35	0,58	0,38

P.F. = Pérdida a fuego; R.I. = Residuo insoluble

4.4.2.2. Caracterización mineralógica

En la Tabla 4.4 se muestra la composición mineralógica determinada por DRX aplicando el método de Rietveld a los ocho cementos utilizados.

Tabla 4.4. Composición mineralógica cuantitativa de los cementos utilizados (% peso)

	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	CEM I 52,5N/SR	BL I 52,5R	CEM II/AV 42,5R	CEM II/BL 32,5R	CEM III/B 32,5R	CAC
C ₃ S	62,5 (±0,2)	60,0 (±0,2)	66,4 (±0,2)	65,9 (±0,2)	51,9 (±0,2)	45,4 (±0,2)	21,5 (±0,2)	-
C ₂ S	8,3 (±0,5)	13,2 (±0,5)	11,0 (±0,6)	14,3 (±0,5)	8,5 (±0,1)	10,0 (±0,4)	0,7 (±0,1)	-
C ₃ A	4,0 (±0,2)	4,7 (±0,2)	0,5 (±0,1)	7,7 (±0,2)	3,4 (±0,1)	3,6 (±0,1)	1,1 (±0,1)	-
C ₄ AF	11,9 (±0,2)	12,3 (±0,2)	14,1 (±0,3)	-	9,5 (±0,2)	8,5 (±0,2)	3,1 (±0,1)	3,6 (±0,1)
CA	-	-	-	-	-	-	-	74,2 (±0,2)
C ₁₂ A ₇	-	-	-	-	-	-	-	1,9 (±0,1)
FeO	-	-	-	-	-	-	-	4,0 (±0,1)
CaCO ₃	3,7 (±0,2)	2,3 (±0,2)	3,5 (±0,2)	6,5 (±0,3)	-	26,7 (±0,2)	-	-
CaSO ₄ ·2H ₂ O	5,4 (±0,1)	2,2 (±0,1)	0,9 (±0,1)	4,8 (±0,2)	2,4 (±0,1)	1,4 (±0,1)	-	-
CaSO ₄ ·½H ₂ O	1,3 (±0,1)	1,6 (±0,1)	1,8 (±0,2)	-	1,3 (±0,2)	2,1 (±0,2)	-	-
CaSO ₄	0,6 (±0,1)	0,8 (±0,1)	0,6 (±0,1)	-	-	1,1 (±0,1)	0,6 (±0,1)	-
K ₂ SO ₄	1,1 (±0,1)	1,4 (±0,1)	1,2 (±0,2)	0,8 (±0,1)	1,4 (±0,2)	1,2 (±0,1)	0,4 (±0,1)	-
K ₃ Na(SO ₄) ₂	0,6 (±0,1)	-	-	-	-	-	0,4 (±0,1)	-
SiO ₂	-	-	-	-	0,3 (±0,1)	-	-	-
CaMg(CO ₃) ₂	-	1,5 (±0,1)	-	-	-	-	0,3 (±0,1)	-
CaO	0,6 (±0,1)	-	-	-	-	-	-	-
Ca ₂₀ Al ₂₆ Mg ₃ Si ₃ O ₆₈	-	-	-	-	-	-	-	5,3 (±0,4)
CaTiO ₃								9,6 (±0,1)
Otros	-	-	-	-	-	-	-	1,4 (±0,2)
Amorfo	-	-	-	-	21,3 (±0,2)	-	71,9 (±0,6)	-

Entre paréntesis la desviación estándar

4. MATERIALES. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

El análisis de todos los cementos se expresa normalizado al 100 % de fases cristalinas, excepto en el caso de los cementos CEM II/AV 42,5R y CEM III/B 32,5R donde se incluye el contenido de amorfo determinado conforme a la bibliografía (De la Torre, A.G. *et al.* 2001).

Los difractogramas y el ajuste de Rietveld obtenidos para los ocho cementos del presente estudio se presentan en el Anexo del capítulo 4.

A partir de los datos de la Tabla 4.4 se puede extraer que la fase cristalina mayoritaria en todos los cementos utilizados es el C_3S o alita, a excepción del cemento CAC.

Los cementos CEM I 42,5R y CEM I 52,5R tienen una composición mineralógica similar. Los cementos de tipo I, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, se diferencian fundamentalmente en los contenidos en C_3A (cristalino) y en sulfatos cálcicos, además el BL I 52,5R carece de la fase C_4AF .

En cuanto a los cementos con adiciones minerales, la determinación del contenido en material amorfo en los cementos CEM II/AV 42,5R y CEM III/B 32,5R da resultados de 21,3 % y 71,9 % respectivamente, valores acordes con las especificaciones de dichos cementos. En cuanto al cemento con adición de caliza, aunque el análisis mineralógico nos presenta un valor de un 26,7 % de carbonato cálcico, hay que considerar que un pequeño porcentaje de dicho carbonato corresponde a $CaCO_3$ formado por meteorización parcial del cemento. Por lo tanto y basándonos en el análisis químico y mineralógico, podemos concluir que el porcentaje de caliza en el CEM II/BL 32,5R está en el rango entre el 22 y el 26 %.

Por último, el CAC presenta como fase principal el aluminato monocálcico (CA), además de C_4AF , $C_{12}A_7$, $CaTiO_3$ y FeO . Los valores presentados como “otros” son componentes muy minoritarios como $Ca_{1.53}Na_{0.51}(Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})(Si_2O_7)$.

El resultado del análisis espectroscópico por FTIR de los cementos utilizados, se muestra en las Figuras 4.5 y 4.6.

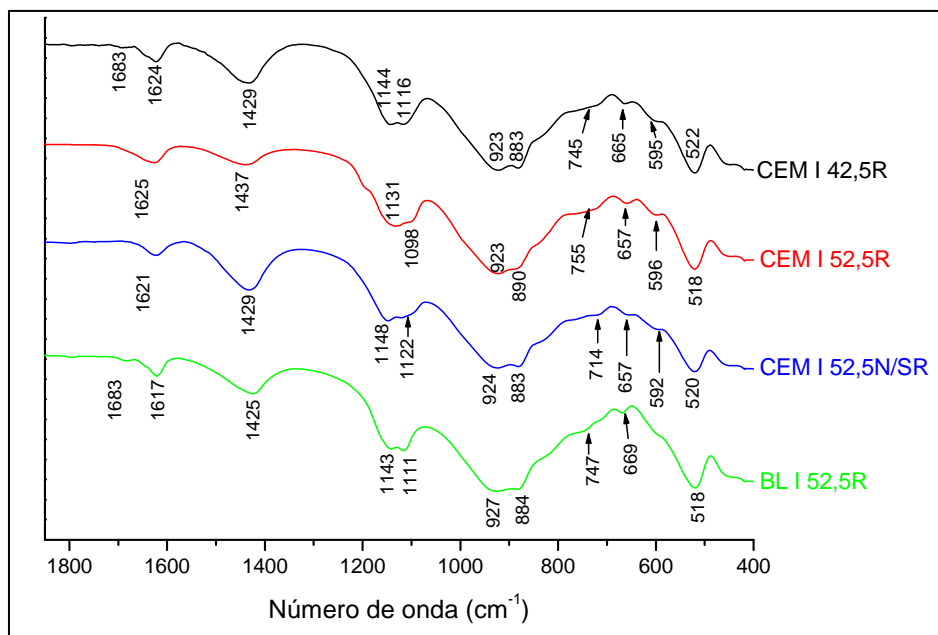


Figura 4.5. Espectros infrarrojo de los cementos CEM I 42,5R, CEM I 52,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R

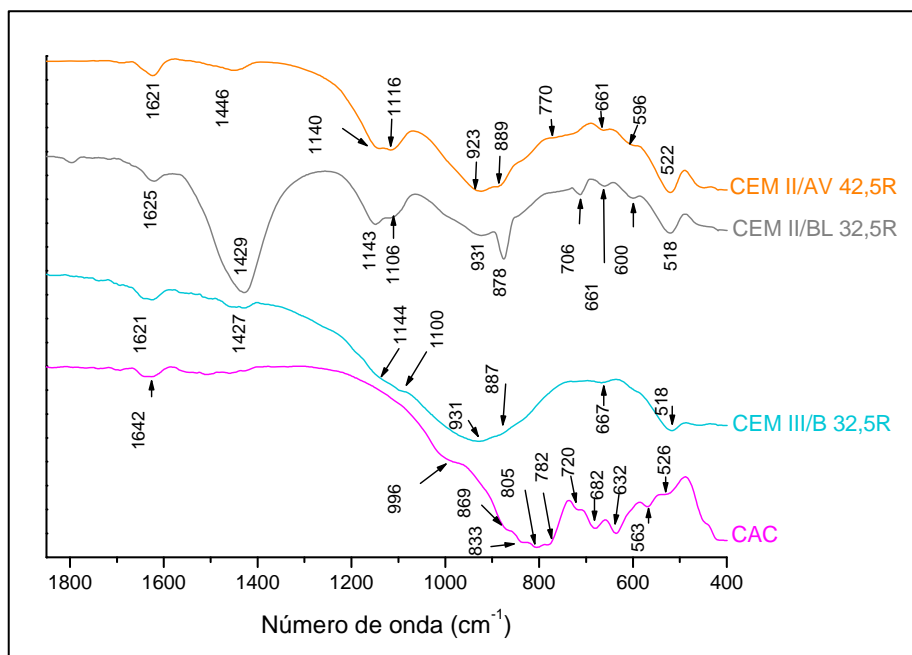


Figura 4.6. Espectros infrarrojo de los cementos CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R, CEM III/B 32,5R y CAC

Los espectros FTIR muestran que el CEM I 42,5R, CEM I 52,5R y CEM I 52,5N/SR (Figura 4.5) contienen como fase mayoritaria el C_3S , junto con C_2S , C_3A y C_4AF . Las bandas que se observan a 923 cm^{-1} y hacia $874\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ se corresponden con la vibración de tensión asimétrica ν_3 del enlace (Si-O), y la banda hacia 520 cm^{-1} con la vibración de deformación de los tetraedros de silicato ν_4 (O-Si-O) de las fases alita y belita. Entre 600 y 800 cm^{-1} se observan varias bandas correspondientes a la vibración, bien de octaedros AlO_6 distorsionados, bien a tetraedros AlO_4 de las fases C_3A y del C_4AF . En el rango $1.132\text{-}1.148\text{ cm}^{-1}$ y $1.098\text{-}1.121\text{ cm}^{-1}$ se presentan dos bandas asociadas a la vibración de tensión asimétrica de los grupos sulfato ν_3 (SO_4^{2-}) del yeso incorporado junto al *clínker* de cemento. Además, se observa una señal a 1.624 cm^{-1} correspondiente a la vibración δ H-O-H de agua molecular de un compuesto hidratado (probablemente de los sulfatos). La señal a 1.683 cm^{-1} junto con la banda anterior (1624 cm^{-1}) indicaría la presencia de yeso (Vázquez, T. 1975; Hughes, T.L. *et al.* 1995). Por último, la banda presente alrededor de 1.430 cm^{-1} corresponde con la vibración de tensión asimétrica ν_3 , de los carbonatos debido a la presencia de caliza o a carbonatación por el CO_2 ambiental de los cementos (meteorización) (Vázquez, T. 1971; Van der Marel, H.W. y Beutelspacher, H. 1976).

En el caso de BL I 52,5R (Figura 4.5) se presentan las mismas bandas, pero la asignación de las bandas entre 600 y 800 cm^{-1} correspondería únicamente a la vibración Al-O de las fases C_3A , puesto que este cemento carece de la fase C_4AF (ver Tabla 4.3). Además, la señal a 1.683 cm^{-1} correspondería, al igual que en los tres cementos anteriores, a la vibración δ H-O-H del agua molecular, asociada probablemente al yeso.

El espectro del CEM II/AV 42,5R (Figura 4.6) presenta las mismas bandas observadas para CEM I 42,5R, CEM I 52,5R y CEM I 52,5N/SR, aunque se detecta la presencia de una banda ancha y de baja intensidad a 770 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones ν_1 del enlace Si-O y que podría ser asignable al cuarzo de la ceniza.

En el espectro FTIR del CEM II/BL 32,5R (Figura 4.6) se observan, además de las bandas presentes en CEM I 42,5R, CEM I 52,5R y CEM I 52,5N/SR, un aumento

notable de la intensidad de las bandas a 1.429 cm^{-1} (tensión asimétrica ν_3) y a 878 cm^{-1} (flexión fuera del plano ν_2) correspondientes a vibraciones de los carbonatos debido a la adición de caliza.

Con respecto al espectro de CEM III/B 32,5R (Figura 4.6), se observa que la señal a 931 cm^{-1} se presenta en forma de una banda más ancha, como consecuencia de la presencia de la escoria de horno alto en el cemento. Además, se detecta la presencia de bandas de baja intensidad en los intervalos $1.132\text{-}1.148\text{ cm}^{-1}$ y $1.098\text{-}1.121\text{ cm}^{-1}$ asociadas a la vibración de tensión de los grupos sulfato ν_3 (SO_4^{2-}).

Por último, el espectro del cemento de aluminato de calcio (CAC) (Figura 4.6), presenta una banda a 996 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión asimétrica ν_3 del enlace (Si-O) de impurezas de silicatos presentes en este cemento. Además, se observan bandas en el rango entre $525\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, asignadas a la vibraciones de Al-O en coordinación octaédrica (AlO_6^{9-}) y entre $650\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ de vibración de Al-O en coordinación tetraédrica (AlO_4^{5-}). Además, presenta dos señales características a 805 cm^{-1} y 720 cm^{-1} , asignables a los tetraedros AlO_4 de la fase C_4AF . Asimismo, este cemento carece además de las bandas asociadas a los sulfatos (Vázquez, T. 1971; Bensted, J. y Prakash Varma, S. 1974).

4.4.2.3. Determinación del contenido de sulfatos solubles en los cementos

La determinación del contenido de sulfatos solubles se llevó a cabo en todos los cementos, a excepción del CAC, puesto que en su composición carece de regulador de fraguado y de sulfatos alcalinos (ver Tablas 4.3 y 4.4).

La Tabla 4.5 presenta el contenido de sulfatos solubles en los cementos y el porcentaje de los mismos que corresponde a sulfatos cálcicos o alcalinos.

Tabla 4.5. Contenido en sulfatos solubles de los cementos

Cemento	g SO ₄ ²⁻ /g cemento	% sulfatos alcalinos	% sulfatos cálcicos
CEM I 42,5R	0,02709	35	65
CEM I 52,5R	0,02498	52	48
CEM I 52,5N/SR	0,02639	28	72
BL I 52,5R	0,01778	51	49
CEM II/AV 42,5R	0,02957	16	84
CEM II/BL 32,5R	0,02544	35	65
CEM III/B 32,5R	0,01101	42	58

En los cementos CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR, CEM II/AV 42,5R y CEM II/BL 32,5R la mayor parte de los sulfatos solubles provienen de los sulfatos cálcicos, mientras que en el resto de los cementos, la proporción entre sulfatos solubles cálcicos y alcalinos es muy semejante.

La Tabla 4.6 muestra la relación molar SO₄²⁻ solubles/C₃A cristalino por gramo de cada uno de los cementos, determinada a partir de los datos de las Tablas 4.3 y 4.5.

Tabla 4.6. Relación molar SO₄²⁻/C₃A cristalino de cada uno de los cementos

Cemento	moles SO ₄ ²⁻ solubles/moles C ₃ A (1 g cemento)
CEM I 42,5R	1,90
CEM I 52,5R	1,50
CEM I 52,5N/SR	14,84
BL I 52,5R	0,65
CEM II/AV 42,5R	2,44
CEM II/BL 32,5R	1,98
CEM III/B 32,5R	2,81

Los resultados obtenidos permiten determinar, que en los cementos CEM I 42,5R y CEM I 52,5R la relación molar SO₄²⁻ solubles/C₃A cristalino, es semejante, y se encuentra en el rango entre 1,5-1,9. El cemento CEM I 52,5 N/SR posee, sin embargo, una relación molar mucho más elevada, mientras que BL I 52,5R esta relación es mucho menor. Con respecto a los cementos con adiciones, la relación es ligeramente más elevada debido al menor contenido en *clínker* de estos cementos.

4.4.2.4. Determinación de la superficie específica y de la distribución del tamaño de partícula

La Tabla 4.7 presenta los resultados obtenidos por el método Blaine para los ocho cementos normalizados.

Tabla 4.7. Superficie específica Blaine de los cementos

Cemento	Superficie específica Blaine (m ² /kg)
CEM I 42,5R	386
CEM I 52,5R	481
CEM I 52,5N/SR	390
BL I 52,5R	402
CEM II/AV 42,5R	387
CEM II/BL 32,5R	438
CEM III/B 32,5R	383
CAC	342

Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran la distribución de tamaño de partícula de los ocho cementos utilizados.

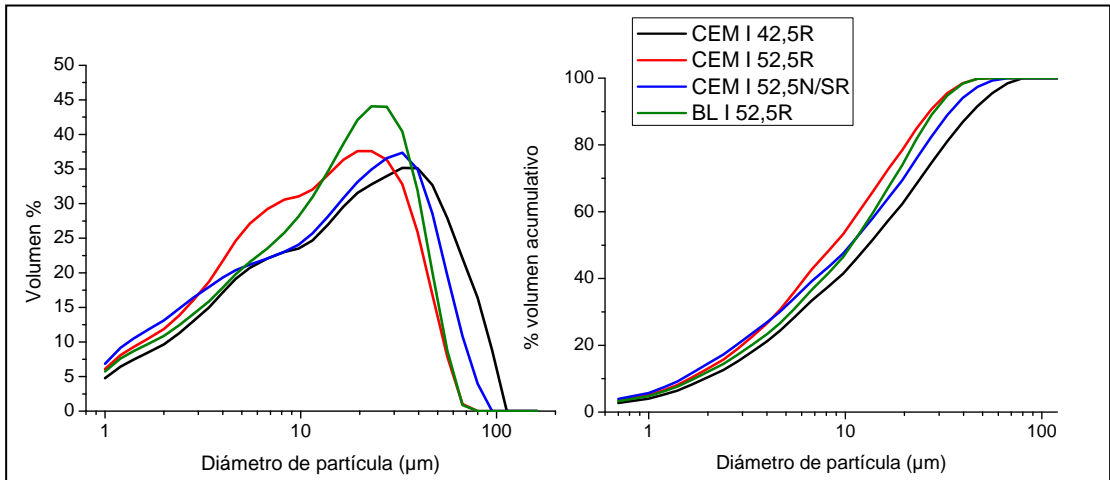


Figura 4.7. a) Distribución de tamaño de partícula y b) porcentaje acumulativo de
CEM I 42,5R, CEM I 52,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R

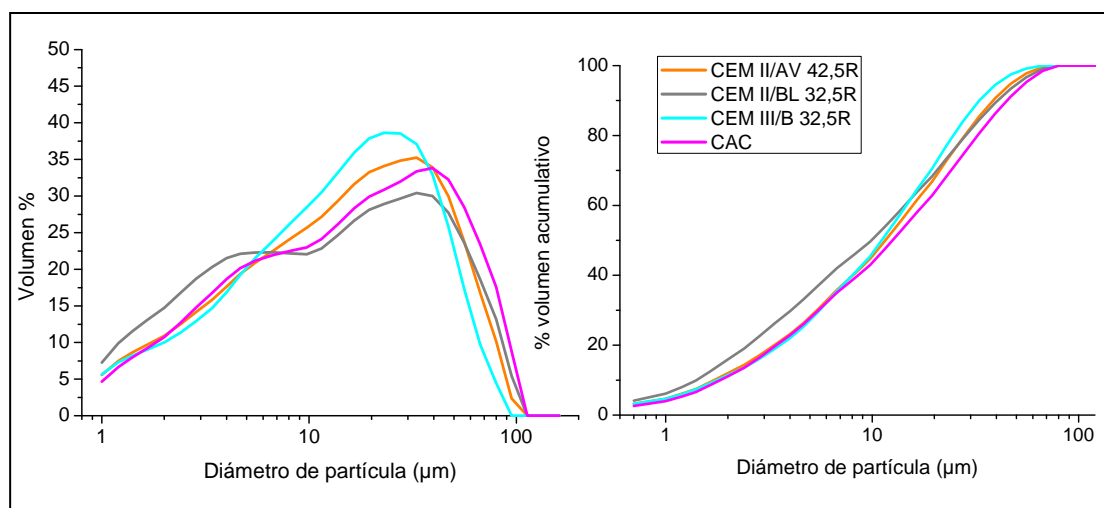


Figura 4.8. a) Distribución de tamaño de partícula y b) porcentaje acumulativo de CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R, CEM III/B 32,5R y CAC

La Tabla 4.8 presenta los valores del tamaño de partícula del 10, 50 y 90 % en volumen del cemento.

Tabla 4.8: Tamaño de partícula del 10, 50 y 90 % en volumen de los cementos empleados

Cemento	10 % de la muestra con tamaño inferior (μm)	50 % de la muestra con tamaño inferior (μm)	90 % de la muestra con tamaño inferior (μm)
CEM I 42,5R	2,12	14,27	48,34
CEM I 52,5R	1,76	9,49	29,34
CEM I 52,5N/SR	1,60	11,51	37,46
BL I 52,5R	1,86	11,66	31,05
CEM II AV 42,5R	1,88	12,61	42,03
CEM II BL 32,5R	1,51	10,69	44,30
CEM III/B 32,5R	1,95	12,10	36,08
CAC	2,02	13,73	49,11

De las Figuras 4.7 y 4.8 se deduce que la distribución granulométrica de todos los cementos presenta dos modas, siendo especialmente marcadas en CEM I 52,5R y CEM II/BL 32,5R, esta última como consecuencia de la adición de caliza. Este último

cemento presenta, además, un elevado porcentaje de partículas de tamaño inferior a 10 μm , como consecuencia también de la adición de caliza.

Además, de los datos de la Tabla 4.6 se observa que el cemento con mayor finura es el CEM I 52,5R seguido del CEM II/BL 32,5R.

4.4.2.5. Caracterización física y mecánica

La Tabla 4.9 muestra los valores de consistencia, tiempos de inicio y final de fraguado y expansión de los ocho cementos estudiados.

Tabla 4.9. Valores de consistencia, tiempos de inicio y final de fraguado y expansión

Cemento	Consistencia	Tiempo de inicio de fraguado	Tiempo final de fraguado	Expansión (mm)
CEM I 42,5R	0,27	2 h 11 min	3 h 11 min	< 10 %
CEM I 52,5R	0,30	1 h 45 min	2 h 52 min	< 10 %
CEM I 52,5N/SR	0,27	2 h 19 min	3 h 44 min	< 10 %
BL I 52,5R	0,32	2 h 35 min	3 h 32 min	< 10 %
CEM II/AV 42,5R	0,27	1 h 52 min	3 h 07 min	< 10 %
CEM II/BL 32,5R	0,26	2 h 10 min	3 h 23 min	< 10 %
CEM III/B 32,5R	0,28	3 h 12 min	4 h 45 min	< 10 %
CAC	0,27	5 h 07 min	6 h 17 min	< 10 %

Las Figuras 4.9.y 4.10 muestran las resistencias mecánicas a flexotracción y compresión respectivamente de los ocho cementos estudiados, a las edades de 2, 7 y 28 días de curado.

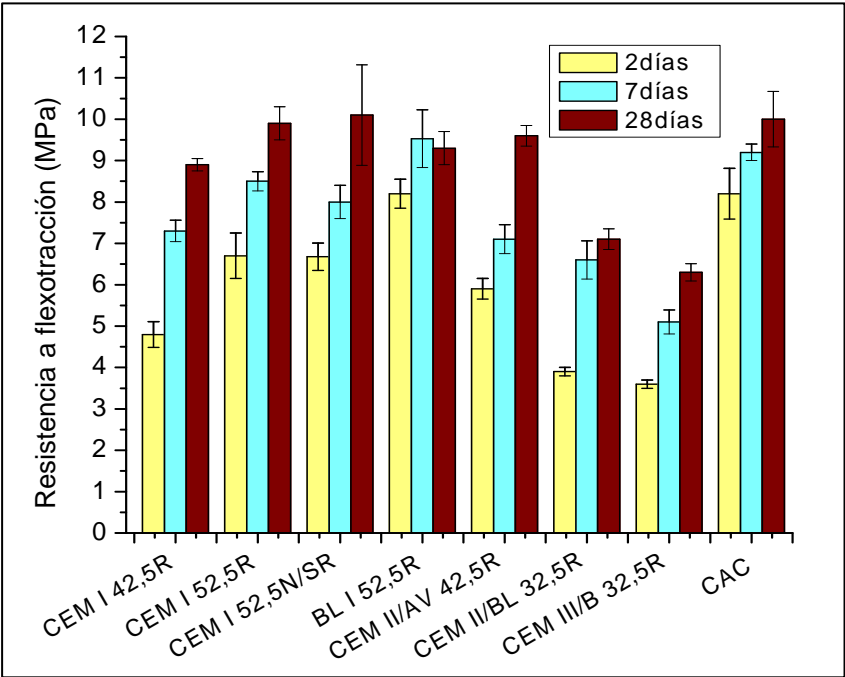


Figura 4.9. Resistencias a flexotracción de los ocho cementos

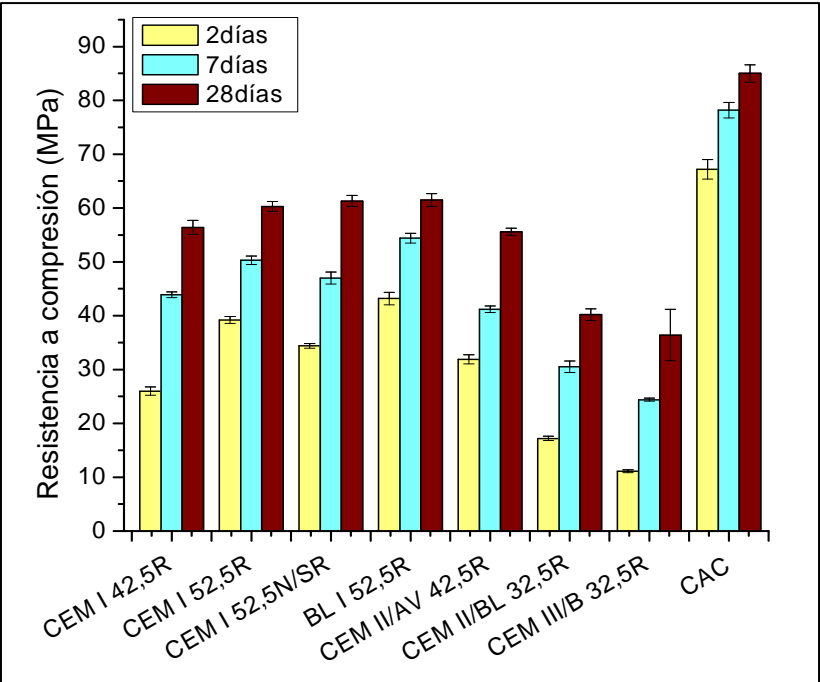


Figura 4.10. Resistencias a compresión de los ocho cementos

Los resultados obtenidos permiten demostrar que todos los cementos estudiados cumplen con las exigencias físicas y mecánicas recogidas en la normas UNE-EN 197-1:2000, UNE 80303-1:2001, y UNE-EN 14647.-2006.

4.4.3. Caracterización de las adiciones

4.4.3.1. Análisis químico

La Tabla 4.10 presenta el análisis químico de la ceniza volante, la escoria vítrea de horno alto y la caliza. A través de los análisis químicos se puede determinar que la ceniza volante está constituida, principalmente, por SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , y puede considerarse como una ceniza de tipo silicoaluminosa o clase F (ver Tabla 1.5). La escoria vítrea está compuesta, mayoritariamente, por CaO , SiO_2 , y Al_2O_3 y, finalmente, la caliza está compuesta, principalmente, por CaO y presenta una elevada pérdida a fuego debido a que su composición se basa fundamentalmente en carbonato cálcico.

Tabla 4.10. Composición química de las adiciones utilizadas (% peso)

	Ceniza volante "La Robla"	Escoria vítrea de horno alto	Caliza
P.F.	1,02	2,72	40,50
SiO_2	42,03	35,34	5,60
Al_2O_3	26,70	13,65	1,30
Fe_2O_3	14,42	0,39	0,58
CaO	9,60	41,00	51,10
MgO	1,87	4,11	0,58
SO_3	0,86	0,06	-
S^{2-}	-	1,91	-
R.I.	0,12	0,64	-
Na_2O	0,34	0,01	0,01
K_2O	2,44	-	0,23
Total	99,40	99,83	99,90
Otras determinaciones			
Sílice reactiva	37,68		-
Contenido en fase vítrea		99,00	-

4.4.3.2. Caracterización mineralógica

Las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13 muestran los difractogramas de rayos X de la ceniza volante, la escoria vítrea de horno alto y la caliza, respectivamente.

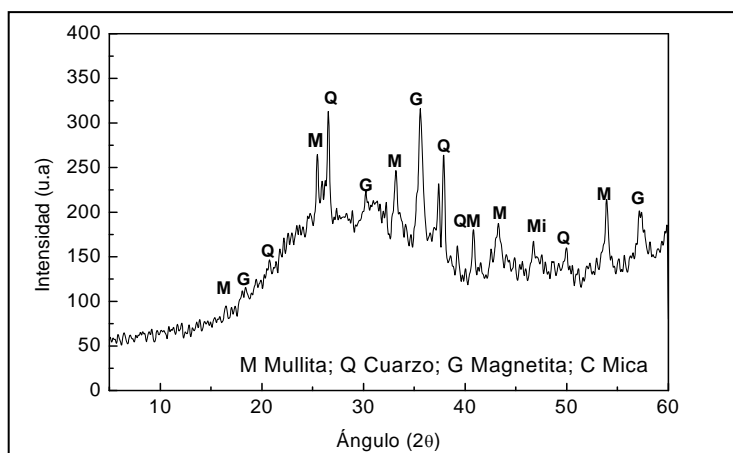


Figura 4.11. Difractograma de rayos X de la ceniza volante

El difractograma de la ceniza volante muestra un halo a $2\theta = 20-35^\circ$ que indica que está básicamente constituida por una fase vítrea. Se observa, además, la presencia de algunas fases cristalinas minoritarias como el cuarzo ($2\theta = 21,7^\circ; 27,7^\circ; 38,2^\circ; 40,8^\circ$ y $50,1^\circ$), mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ($2\theta = 16,4^\circ; 25,3^\circ; 33,3^\circ; 40,9^\circ; 43,2^\circ$, y $54,2^\circ$), magnetita (Fe_3O_4) ($2\theta = 18,2^\circ; 30,3^\circ$ y $57,1^\circ$) y mica (Silicato de aluminio, calcio, hierro y magnesio) ($2\theta = 46,3^\circ$).

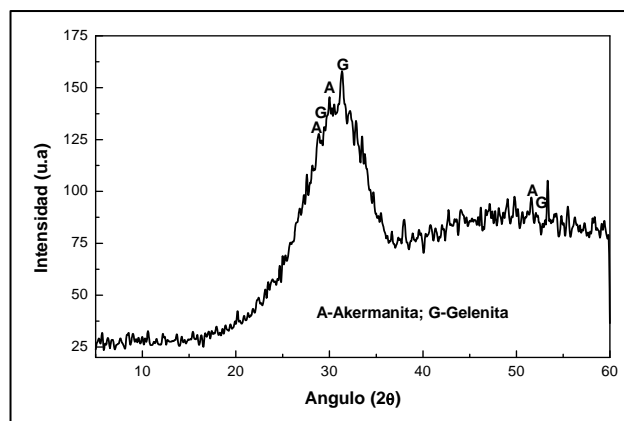


Figura 4.12. Difractograma de rayos X de la escoria vítrea de horno alto

En el difractograma de la escoria vítrea de horno alto se observa un halo amorfo con un máximo alrededor de $2\theta = 30\text{--}32^\circ$, que confirma su elevado contenido en fase vítrea. Dicho halo amorfo coincide con la región en la que aparecen las líneas de difracción de mayor intensidad de la akermanita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$) ($2\theta = 28,8^\circ$; $31,1^\circ$ y $51,7^\circ$) y gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) ($2\theta = 29,1^\circ$; $31,4^\circ$ y $52,1^\circ$) que constituyen la escoria cristalizada (Palacios, M. 2006).

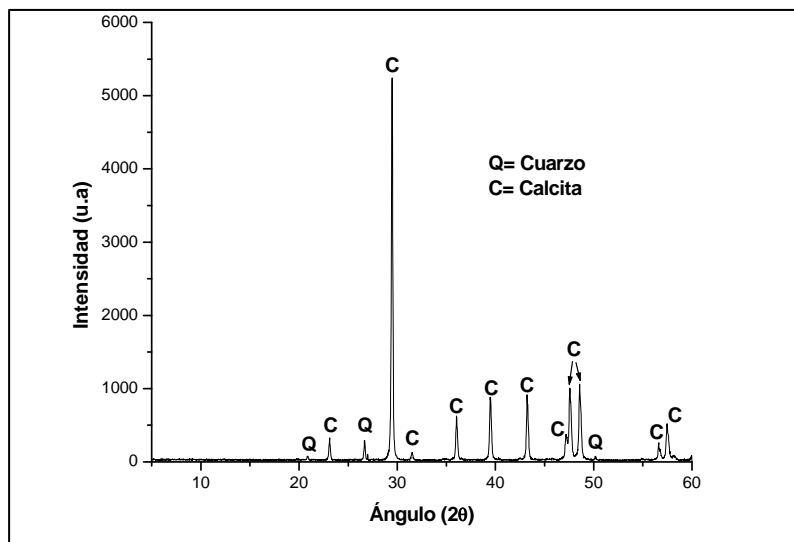


Figura 4.13. Difractograma de rayos X de la caliza

En el difractograma de la caliza (Figura 4.13) se observa que está compuesto mayoritariamente por calcita ($2\theta = 23,0^\circ$; $29,5^\circ$; $31,5^\circ$; $36,0^\circ$; $39,4^\circ$; $43,2^\circ$; $47,1^\circ$; $48,5^\circ$; $56,6^\circ$ y $57,3^\circ$) y pequeñas cantidades de cuarzo ($2\theta = 20,9^\circ$; $26,7^\circ$ y $50,2^\circ$).

Con respecto a la caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), en la Figura 4.14 se presentan los espectros IR de los tres materiales.

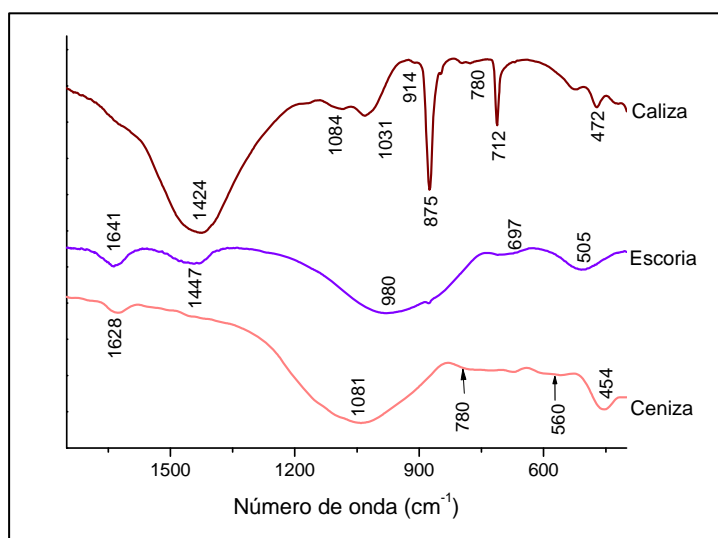


Figura 4.14. Espectro FTIR de las adiciones

El espectro de la ceniza volante presenta una banda a 1.628 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación $\delta\text{ H-O-H}$ del agua (Nakamoto, K. 1963). Además, presenta dos bandas anchas a 1.081 cm^{-1} y 454 cm^{-1} debidas a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces T-O (T = Si o Al) y a las vibraciones de deformación de los tetraedros de silicato, ν_4 (Si-O-Si) respectivamente. La banda observada a 780 cm^{-1} se corresponde con las vibraciones ν_1 (Si-O-Si) del cuarzo presente en la ceniza. Por último, la banda a 560 cm^{-1} está asociada al aluminio octaédrico presente en la mullita (Criado, M. 2007).

En el espectro IR de la escoria vítrea de horno alto se observa una banda ancha entre $850\text{-}1.050\text{ cm}^{-1}$ característica de las vibraciones de tensión asimétrica ν_3 (Si-O) de los enlaces Si-O de los tetraedros de silicato. La banda de vibración que aparece a 505 cm^{-1} corresponde con las vibraciones de deformación de los tetraedros de silicato, ν_4 (O-Si-O), mientras que entre $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se localiza la banda de tensión asimétrica de los enlaces Al-O de los grupos AlO_4 de la escoria. La banda a 1.447 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de tensión asimétrica de los carbonatos, ν_3 (CO_3^{2-}) que indica la parcial carbonatación de la escoria anhidra (Palacios, M. 2006).

En el espectro infrarrojo de la caliza se observan varias bandas a 1.424 cm^{-1} [tensión asimétrica de los carbonatos ν_3 (CO_3^{2-})], 875 cm^{-1} [flexión fuera del plano ν_2 (CO_3^{2-})],

y 712 cm^{-1} [vibración de deformación ν_4 (CO_3^{2-})] identificativas de la calcita. Por su parte, las señales a 1.084 cm^{-1} (ν_3), 780 cm^{-1} (ν_1), y 472 cm^{-1} (ν_4) se corresponden con la presencia de SiO_2 cristalino (cuarzo) (Gadsden, J.A. 1975; Saikia B.J. *et al.* 2008).

4.4.3.3. Determinación de la superficie específica y de la distribución de tamaño de partícula

La Tabla 4.11 presenta los resultados obtenidos por el método Blaine de las adiciones.

Tabla 4.11. Superficie específica Blaine de las adiciones

Muestra	Superficie específica Blaine (m^2/kg)
Ceniza volante	336
Escoria vítrea	325
Caliza	675

La Figura 4.15 muestra la distribución granulométrica y el porcentaje en volumen acumulado de la ceniza volante, la escoria vítrea de horno alto y la caliza.

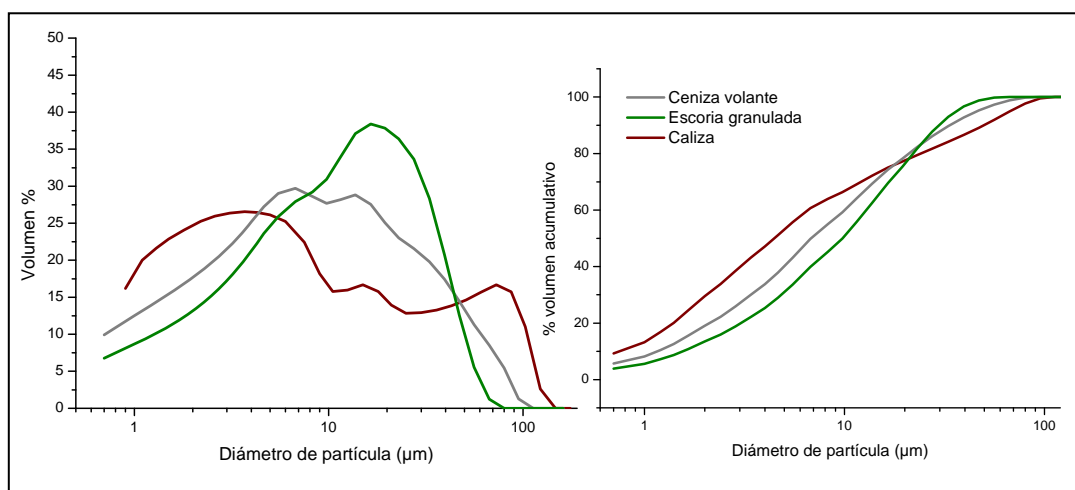


Figura 4.15. a) Distribución de tamaño de partícula y
b) porcentaje acumulado de las adiciones

4. MATERIALES. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

De esta figura se deduce que la caliza presenta tres modas muy diferenciadas, mientras que la ceniza volante y la escoria vítrea de horno alto presentan dos modas.

En la Tabla 4.12 se presentan los valores del tamaño de partícula del 10, 50 y 90 % en volumen de cada adición.

Tabla 4.12. Tamaño de partícula del 10, 50 y 90 % en volumen de las adiciones

	10 % de la muestra con tamaño inferior (μm)	50 % de la muestra con tamaño inferior (μm)	90 % de la muestra con tamaño inferior (μm)
Ceniza volante	1,26	7,57	36,58
Escoria vítrea	1,68	10,52	32,53
Caliza	0,94	4,81	54,06

Podemos destacar el hecho de que la caliza es la adición mineral que presenta mayor finura, con un 50 % de partículas de tamaño inferior a 4,81 μm y un 70 %, aproximadamente, de partículas de tamaño inferior a 10 μm (Figura 4.15).

4.4.4. Caracterización de los aditivos superplastificantes

4.4.4.1. Caracterización físico-química

En la Tabla 4.13 se muestran las características físico-químicas de los cuatro aditivos superplastificantes utilizados.

Tabla 4.13. Propiedades y características físico-químicas de los aditivos

Aditivo	SP1	SP2	SP3	SP4
Color	Marrón	Marrón	Marrón	Marrón
Contenido en sólidos (%)	40,68	39,94	39,67	39,74
pH (20-23 °C)	6,52	6,23	6,31	6,22
Densidad (g/cm^3)	1,10	1,10	1,11	1,09
Viscosidad rotacional ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	126,20	432,86	865,02	918,08

La Figura 4.16 muestra los cromatogramas obtenidos mediante cromatografía de exclusión molecular con el detector de dispersión de luz, para los cuatro aditivos y la Tabla 4.14 muestra los pesos moleculares obtenidos a partir de dicho análisis.

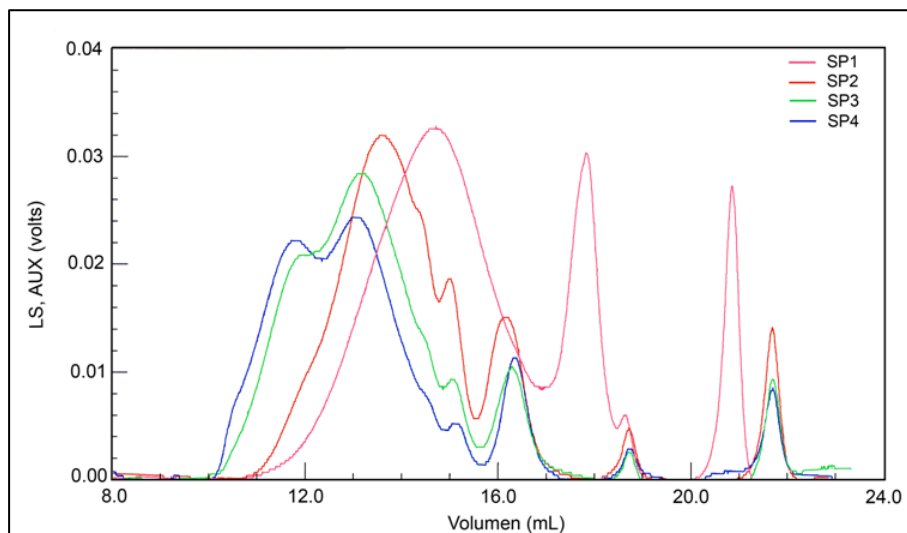


Figura 4.16.- Cromatogramas de los cuatro aditivos superplastificantes

Tabla 4.14. Pesos moleculares, índice de polidispersidad (r) y valores dn/dc de PCEs

Aditivo	Pico 1 \bar{M}_w (D)	$r = \bar{M}_w / \bar{M}_n$	Pico 2 \bar{M}_w (D)	$r = \bar{M}_w / \bar{M}_n$	dn/dc H ₂ O	dn/dc NaNO ₃
SP1	37.000	1,9	8.000	1,4	0,0592	0,143
SP2	61.000	1,7	12.000	1,1	0,0579	0,141
SP3	123.000	2,2	16.000	1,3	0,0558	0,137
SP4	189.000	2,4	20.000	1,2	0,0420	0,132

Los resultados indican que los pesos moleculares de los aditivos siguen el orden creciente SP1, SP2, SP3 y SP4, y que son los aditivos SP3 y SP4 los que presentan mayor polidispersidad.

4.4.4.2. Caracterización química e iónica

En la Tabla 4.15 se muestran los resultados del análisis elemental de los cuatro aditivos, así como el contenido en iones Na⁺ y K⁺, obtenidos por espectroscopía de absorción atómica.

Tabla 4.15. Composición química de los aditivos

Aditivo	% C	% H	% N	% S	% O	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)
SP1	48,17	8,02	0,02	0,46	43,81	25.500	-
SP2	50,83	8,24	0,12	0,81	40,93	13.200	2,00
SP3	51,35	8,56	0,04	0,98	40,09	8.375	3,00
SP4	50,74	8,36	0,14	0,48	40,90	5.625	4,50

El contenido en Na⁺ nos indica que los grupos carboxílicos se encuentran, probablemente en forma de sales sódicas con un orden decreciente SP1 > SP2 > SP3 > SP4.

4.4.4.3. Caracterización estructural

En la Figura 4.17 se muestran los espectros FTIR de los cuatro aditivos estudiados.

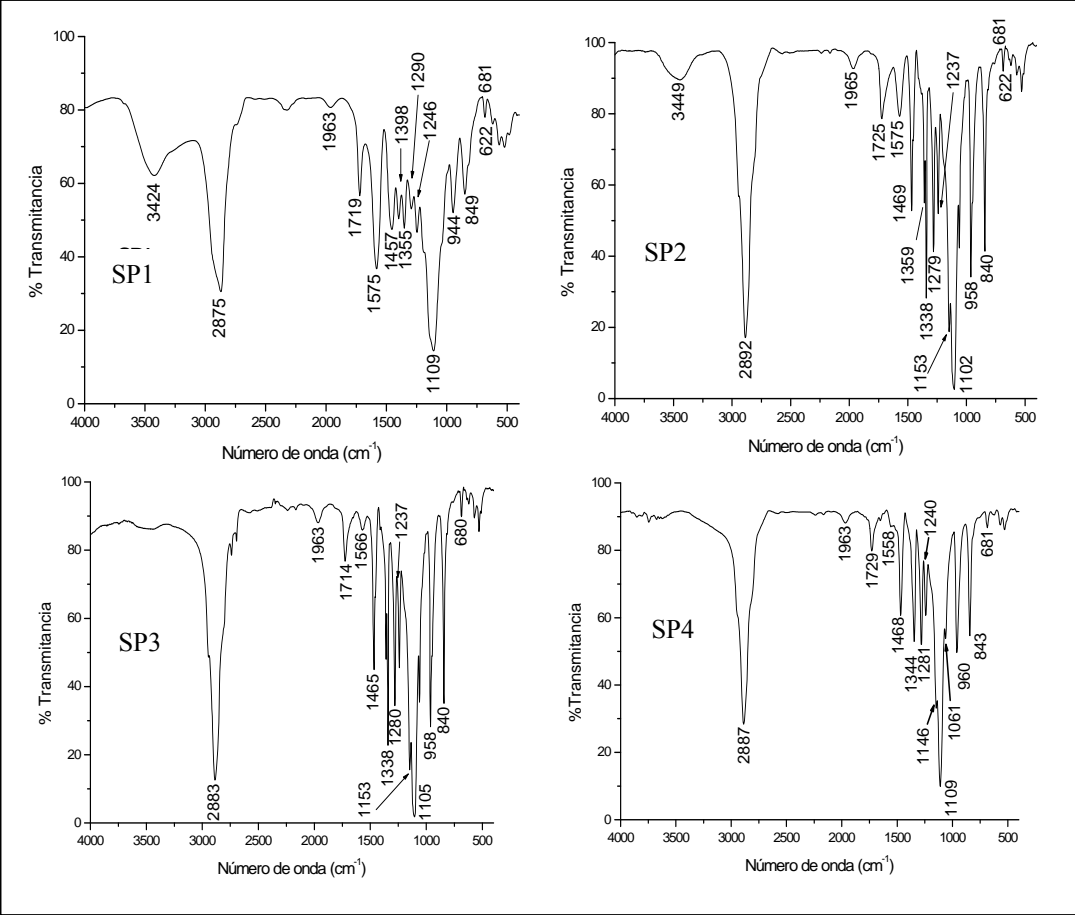


Figura 4.17. Espectros FTIR de los cuatro aditivos superplastificantes

Además, en la Tabla 4.16 se detalla la asignación de bandas de dichos espectros de acuerdo a la bibliografía (Grzeszyk, C. *et al.* 2003; Pretsch, E. *et al.* 2002; Palacios, M. *et al.* 2003; Palacios, M. *et al.* 2004; Gremlich, H.U. 1994).

Las bandas de vibración más características en los espectros de IR de todos los aditivos son las que aparecen en el intervalo $1.727\text{-}1.719\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión $\text{C}=\text{O}$ de los ésteres y las del intervalo $1.105\text{-}1.109\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión asimétrica C-O-C de los éteres alifáticos. Un tercer intervalo característico en los espectros de FTIR es el de $1.550\text{-}1.581\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión asimétrica de COO^- de un grupo carboxílico de una sal metálica, es decir, de un carboxilato y que aparece en los cuatro espectros de los aditivos, siendo mucho más intenso en el de SP1. Por otra parte, la señal 1.398 cm^{-1} asignada a la vibración de tensión simétrica de un carboxilato se observa con mayor definición en el espectro IR del aditivo SP1.

Tabla 4.16. Asignación de frecuencias para FTIR

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración	Grupo funcional
3.422-3.433	Tensión OH^-	OH^- del H_2O
2.920	Tensión asimétrica CH_3/CH_2	Metilo/metileno en la cadena
2.883-2.870	Tensión simétrica CH_3/CH_2	Metilo/metileno en la cadena
1.727-1.719	Tensión $\text{C}=\text{O}$	Éster
1.550-1.581	Tensión asimétrica COO^-	Grupo carboxílico
1.464	Flexión CH_2	Metileno en la cadena
1.454	Flexión CH_2	Metileno adyacente a un heteroátomo
≈ 1.398	Tensión simétrica COO^-	Grupo carboxílico
1.345-1.352	Flexión (Tijeras) CH_2	Metileno adyacente a un átomo de O
1.279-1.294	Tensión C-O	Éster
1.239-1.246	Tensión C-O	Éster
1.142	Tensión asimétrica C-O-C	Éter no cíclico (alifático)
1.105-1.109	Tensión asimétrica C-O-C	Éter no cíclico (alifático)
947-955	Flexión CH_3	Metilo adyacente a un átomo de C
841-849	Flexión CH_3	Metilo adyacente a un átomo de O
621-622	$\text{C}=\text{O}$	Éster

Otras bandas características de los cuatro aditivos son las del doblete entre $1.279\text{-}1.246\text{ cm}^{-1}$ en los espectros de FTIR y que corresponden a vibraciones de tensión de C-O de los ésteres. Precisamente en este doblete, se puede observar que en los espectros de SP2, SP3 y SP4, la banda hacia 1.280 cm^{-1} es más intensa que la de 1.240 cm^{-1} , mientras que en SP1 esta relación parece invertirse.

En la Figura 4.18 se muestran los espectros FT-Raman de los cuatro aditivos estudiados.

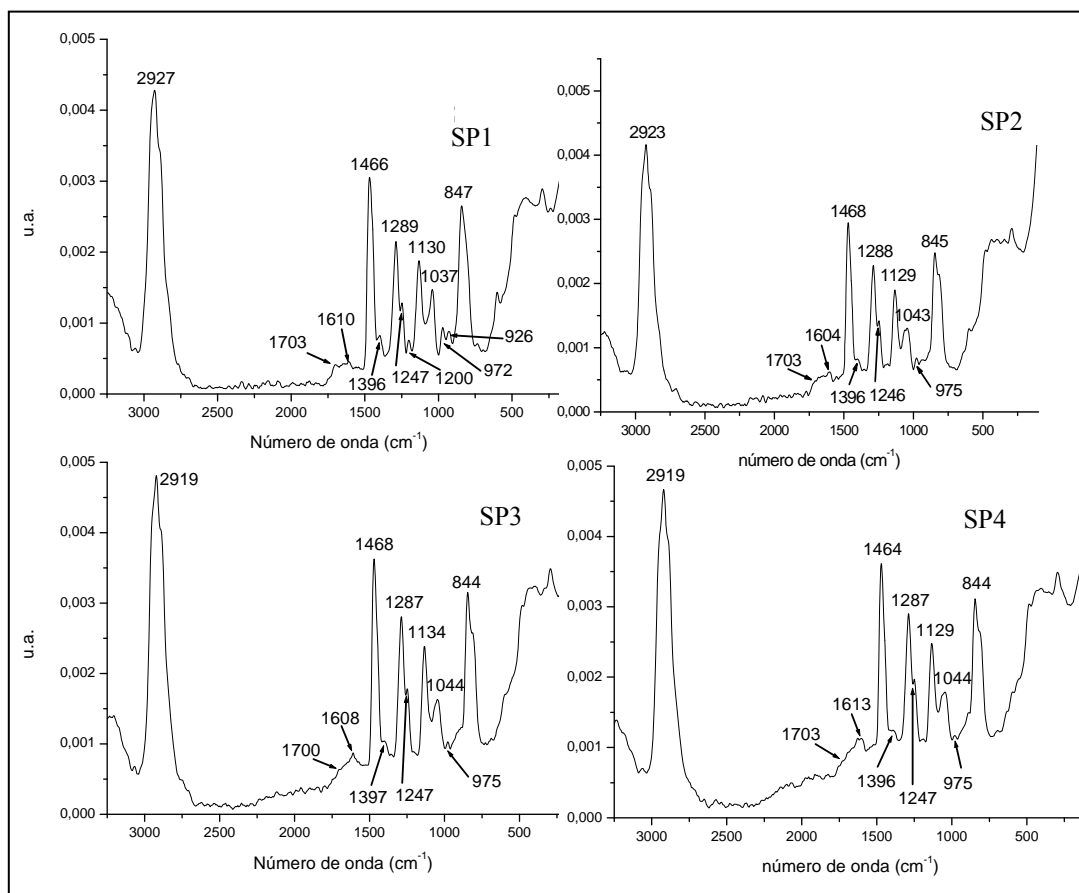


Figura 4.18. Espectros FT-Raman de los cuatro aditivos superplastificantes

La presencia de grupos ésteres se confirma en los espectros FT-Raman con la señal que aparece alrededor de 1.703 cm^{-1} . Por su parte, la señal entre $1.037\text{-}1.044\text{ cm}^{-1}$ se correspondería con la presencia de éteres alifáticos. Las señales en el intervalo

1.604-1.613 cm^{-1} corresponden a la presencia de grupos carboxilatos, así como la de 1.396 cm^{-1} que se presenta en el aditivo SP1 de manera más intensa.

En la Figura 4.19 se muestra los espectros UV-VIS de los cuatro aditivos estudiados. Como se puede observar, en todos los casos se presentan tres máximos bien diferenciados: el primero en el intervalo 195-197 nm, correspondiente a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ que demuestra la presencia de grupos insaturados en estas muestras; el segundo a 206-221 nm, correspondiente a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ del grupo carbonilo, y por último una señal a 263-267 nm asignable a un grupo aromático (Pretsch, E. *et al.* 2002).

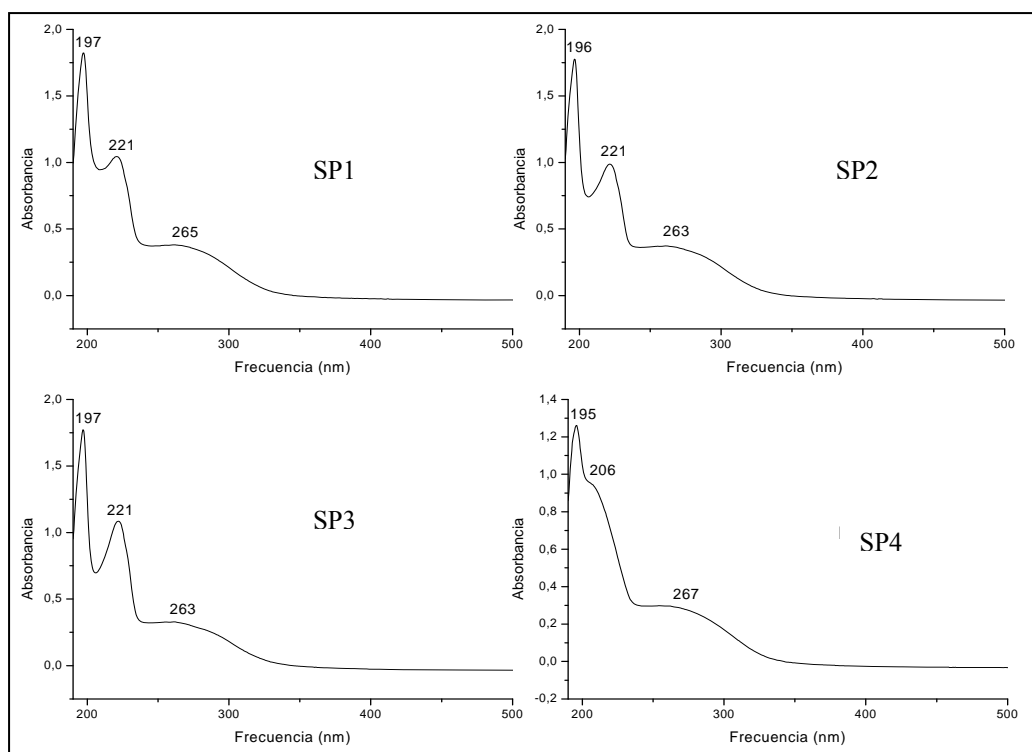


Figura 4.19. Espectros UV-VIS de los cuatro aditivos superplastificantes

Por último, los espectros de ^1H RMN se muestran en las Figuras 4.20 y 4.21. Los espectros de ^{13}C RMN se muestran en las Figuras 4.22 y 4.23. En la Tabla 4.17 se presentan los valores de integración de las principales señales en ^{13}C .

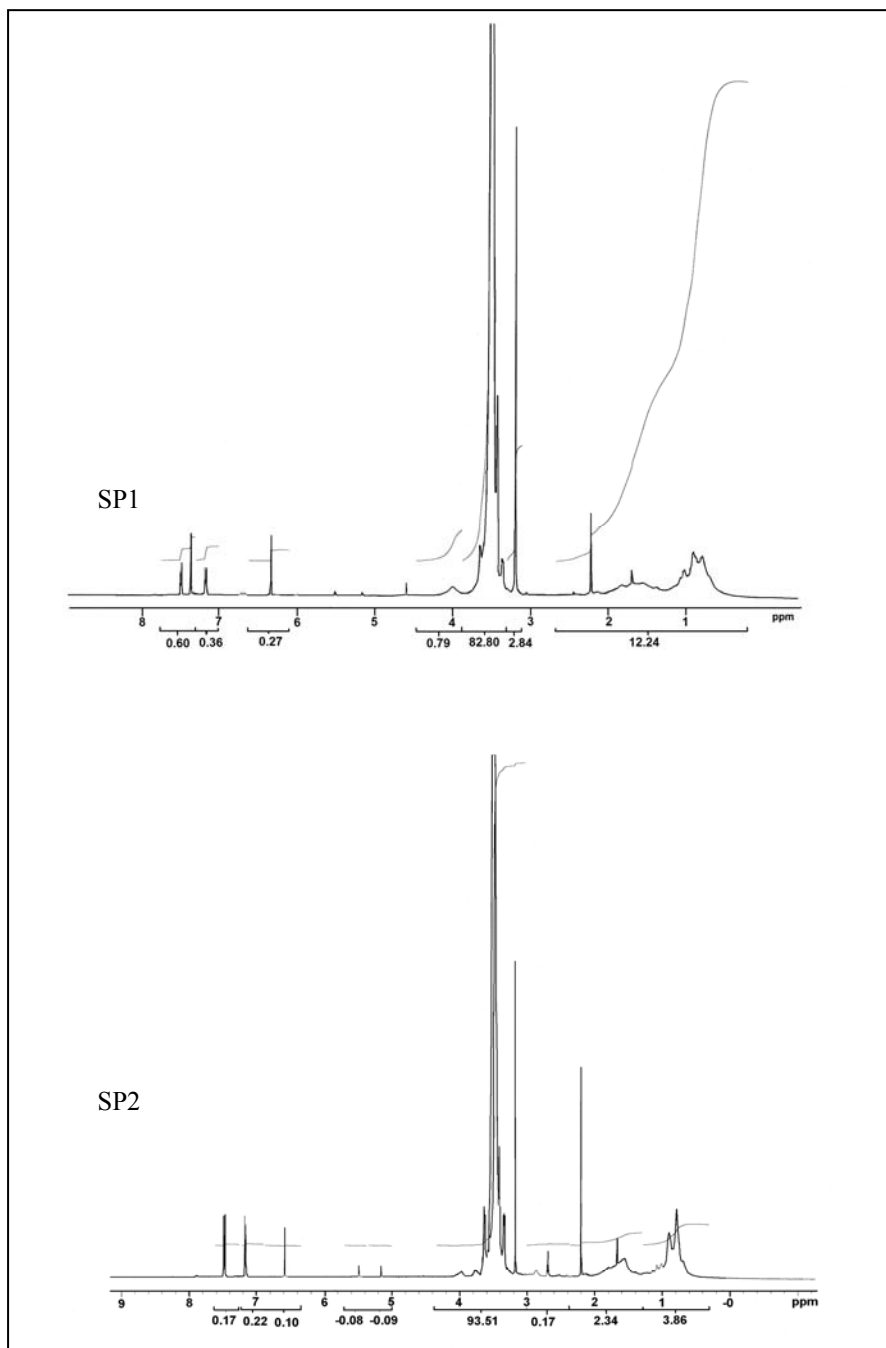


Figura 4.20. Espectros RMN de ^1H de SP1 y SP2

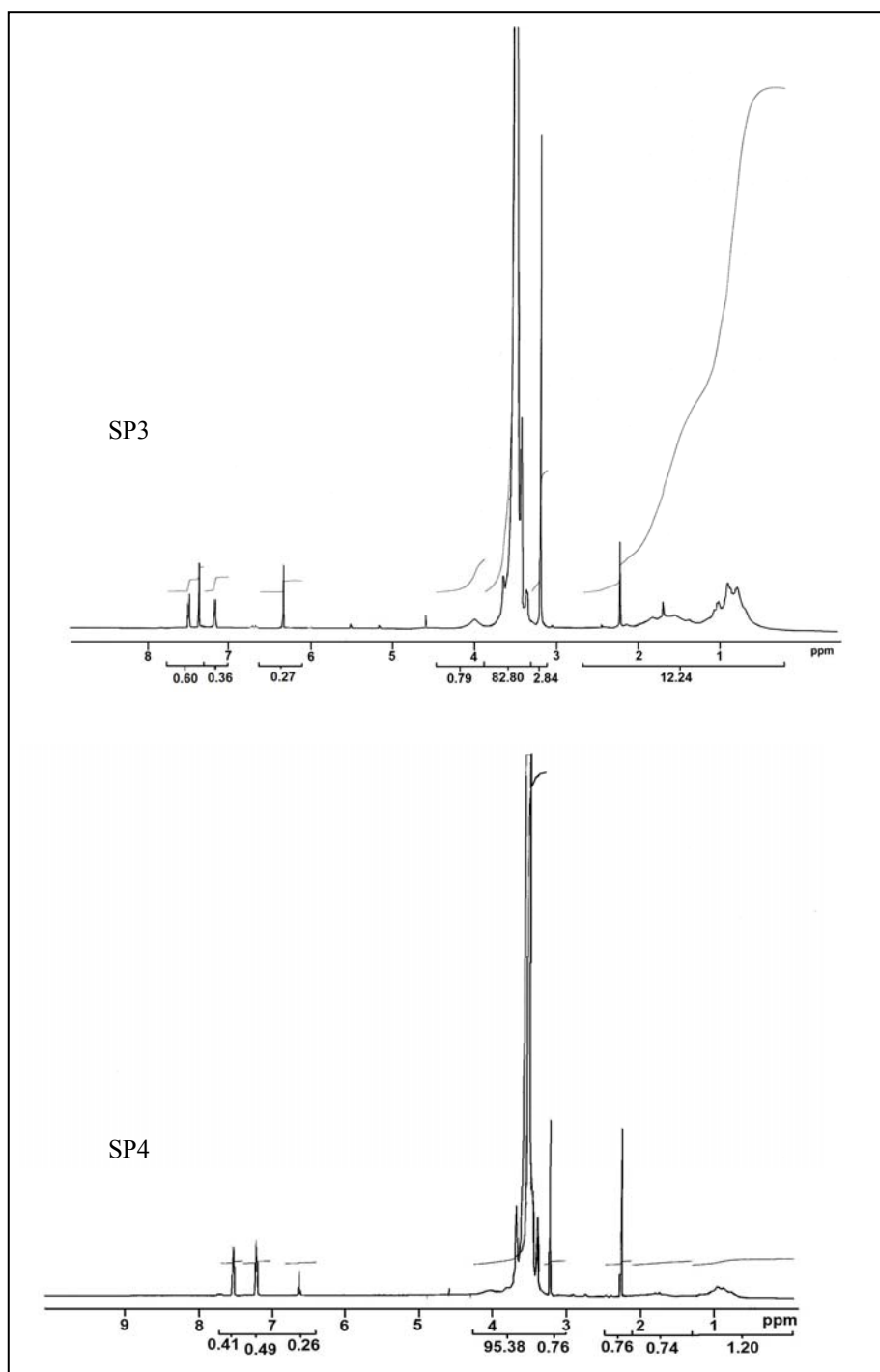


Figura 4.21. Espectros RMN de ^1H de SP3 y SP4

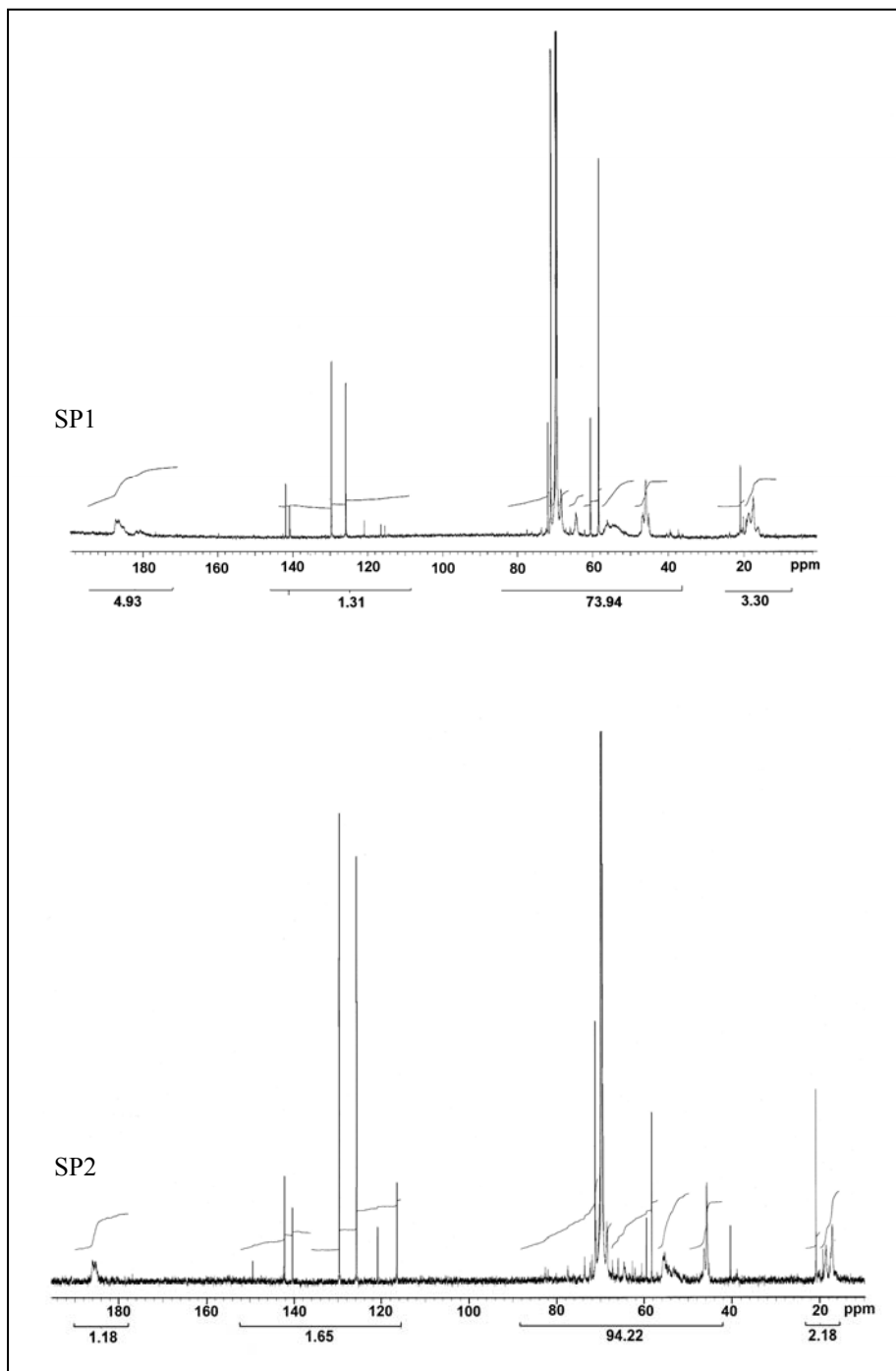


Figura 4.22. Espectros RMN de ^{13}C de SP1 y SP2

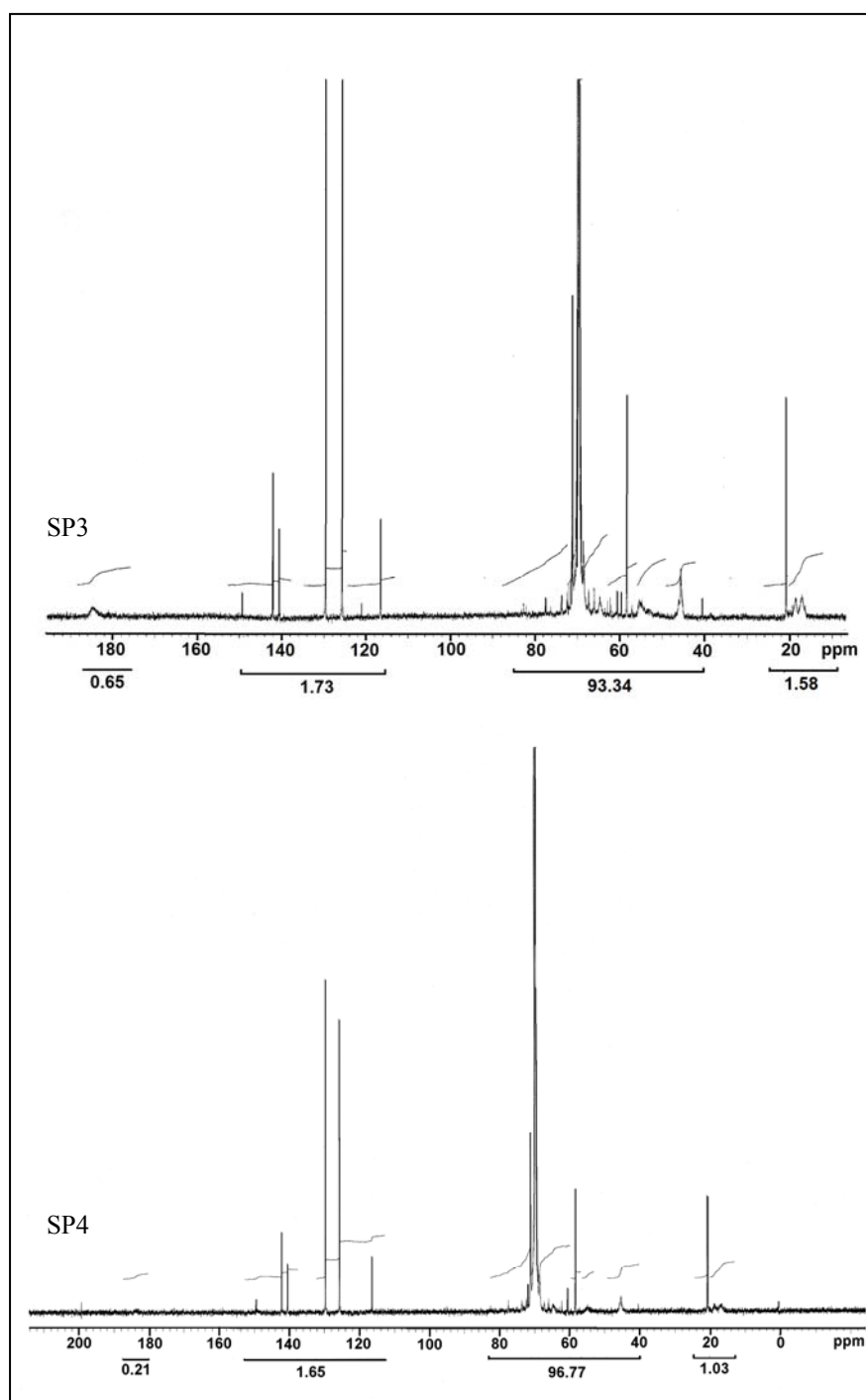


Figura 4.23. Espectros RMN de ^{13}C de SP3 y SP4

4. MATERIALES. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

El análisis de los espectros de ^1H RMN permite distinguir tres zonas bien diferenciadas, correspondientes a señales asociadas a diferentes hidrógenos (Pretsch, E. *et al.* 2002):

- Entre 0 y 2,5 ppm característicos de grupos metilo/metileno.
- Entre 2,5 y 4 ppm aparecen los hidrógenos unidos a un carbono adyacente a un heteroátomo y que se asocia a grupos éteres. Sin embargo, en esta región no hay posibilidad de cuantificación porque esta zona está interferida con la señal de HDO del agua deuterada.
- Entre 6 y 8 ppm aparecen los hidrógenos correspondientes a grupos aromáticos.

Con respecto a los espectros de ^{13}C RMN, se distinguen las siguientes regiones, correspondientes a señales asociadas a diferentes carbonos (Pretsch E., *et al.* 2002):

- 0-30 ppm: Correspondiente a carbonos de grupos metilo/metileno.
- 30-60 ppm: Correspondiente a carbonos de grupos metileno.
- 60-80 ppm: Correspondiente a carbonos de los grupos éter.
- 120-150 ppm: Correspondiente a carbonos presentes en grupos aromáticos con posibles sustituyentes (O, $-\text{OCH}_3$, H, etc.).
- 170-190 ppm: Correspondiente a enlaces de tipo carbonilo, que pueden ser de grupos ésteres (170-180 ppm) o carboxilatos (180-190 ppm)

Tabla 4.17. Valores de integración de las principales señales de ^{13}C RMN para los cuatro aditivos

Aditivo	CH_3/CH_2 0-30 ppm	C-O 60-80 ppm	C (aromáticos) 120-150 ppm	COOX 185 ppm
SP1	3,30	73,94	1,35	4,93
SP2	2,18	94,22	1,65	1,18
SP3	1,58	93,34	1,73	0,65
SP4	1,03	96,77	1,65	0,21

4.5 DISCUSIÓN

4.5.1. Caracterización de las fases

A través del análisis de DRX con ajuste de Rietveld se puede determinar que las fases sintetizadas presentan una pureza del 99 %. El C_3S está constituido por dos fases cristalinas (C_3S : triclínico y monoclínico) y el C_3A se presenta en la forma cúbica.

4.5.2. Caracterización de los cementos

Los resultados mostrados en el apartado 4.2.2 demuestran que los cementos empleados en este estudio, cumplen las características químicas y mineralógicas recogidas en la norma UNE-EN 197-1:2000.

Mediante el análisis químico, mineralógico y el estudio de la superficie específica se ha determinado que:

- Los cementos CEM I 42,5R y CEM I 52,5R poseen semejante composición química y mineralógica, estando constituidos por porcentajes similares de las fases C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF , además de contener sulfatos cálcicos como reguladores de fraguado. Su contenido molar sulfatos solubles/ C_3A cristalino, es similar y se encuentra entre 1,5 y 1,9. Su superficie específica Blaine y su finura son, sin embargo, diferentes siendo el CEM I 52,5R el cemento que más superficie Blaine ($481 \text{ m}^2/\text{kg}$) y más finura presenta de entre todos los estudiados.
- El cemento CEM I 52,5N/SR está constituido igualmente por las fases C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF , pero presenta un contenido en C_3A cristalino muy bajo (0,5 %), lo que concuerda con la especificación de “resistente a los sulfatos”. La relación molar sulfatos solubles/ C_3A que presenta, es la mayor de entre todos los cementos estudiados (14,84).

4. MATERIALES. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

- El cemento BL I 52,5R, carece de la fase C_4AF , y presenta un contenido en C_3A cristalino elevado (7,7 %). Presenta una superficie específica Blaine de $400 \text{ m}^2/\text{kg}$, pero el 90 % de la muestra presenta un tamaño inferior a $31,05 \text{ }\mu\text{m}$, lo que supone, que es un cemento de elevada finura. La relación molar sulfatos solubles/ C_3A es la más reducida de entre todos los cementos (0,65).
- El cemento CEM II/AV 42,5R presenta, además de las fases habituales en un *clínker* de cemento Portland, un contenido en ceniza volante del 21,3 % determinado a través del contenido de material amorfo mediante el análisis de Rietveld.
- El cemento CEM II/BL 32,5R posee además de las fases habituales en un *clínker* de cemento Portland, un contenido en caliza de entre el 22 y el 26 % en peso. Debido a la adición de caliza, tiene una superficie específica Blaine elevada ($438 \text{ m}^2/\text{kg}$), así como dos modas diferenciadas en el estudio granulométrico, presentando un elevado porcentaje ($\approx 70 \text{ %}$) de partículas de tamaño inferior a $10 \text{ }\mu\text{m}$.
- El cemento CEM III/B 32,5R posee un contenido en escoria del 71,9 % determinado a través del contenido de material amorfo mediante el análisis de Rietveld. Este cemento presenta un bajo contenido en las fases del *clínker* y un bajo contenido de regulador de fraguado, como consecuencia del elevado porcentaje de escoria presente.
- Por último, el cemento de aluminato de calcio (CAC), presenta una composición mineralógica muy diferenciada a la de los otros cementos, siendo su fase principal el aluminato monocálcico.

Además, a través de los estudios de FTIR, se puede observar que todos los cementos están ligeramente carbonatados, ya que se observa una señal en todos los espectros de FTIR (alrededor de 1.430 cm^{-1}) que se asigna a los carbonatos.

4.5.3. Caracterización de las adiciones

A través del análisis químico se puede determinar que la ceniza volante utilizada en el presente trabajo, debido a su bajo contenido en CaO, se considera como silicoaluminosa o Clase F según ASTM C 618. Los resultados de DRX muestran que está constituida, fundamentalmente, por una fase vítrea y algunas fases cristalinas minoritarias como el cuarzo, mullita, magnetita y mica.

La escoria vítrea de horno alto, presenta una composición química basada, mayoritariamente, en SiO₂, Al₂O₃ y CaO. Presenta además un contenido en fase vítrea del 99 % y pequeñas trazas de gelenita y akermanita.

La caliza estudiada está constituida mayoritariamente por calcita y pequeñas impurezas de cuarzo, siendo además la adición mineral que presenta mayor finura, con un 50 % de partículas de tamaño inferior a 4,81 µm.

4.5.4. Caracterización de los aditivos

A la vista de los resultados presentados en el apartado 4.2.4, se puede afirmar que los aditivos basados en policarboxilatos utilizados en el presente trabajo son compuestos orgánicos con similar composición, ya que todos ellos están basados en porcentajes muy similares de carbono, oxígeno e hidrógeno. Además, presentan también un contenido en residuo sólido, un pH y una densidad muy similares, tal y como se ha mostrado en la Tabla 4.13.

Los espectros de IR y Raman proporcionan información valiosa con respecto a los grupos estructurales presentes en los aditivos. Sin embargo, los espectros IR permiten además, determinar el contenido de grupos carboxilatos (1.550-1.581 cm⁻¹), el contenido de grupos éteres (1.105-1.109 cm⁻¹) y de grupos éster (1.727-1.719 cm⁻¹) según el método descrito en la bibliografía (Grzeszczyk, S. *et al.* 2003). Siguiendo dicho método,

4. MATERIALES. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

en cada uno de los espectros IR de cada aditivo, se hallaron las absorbancias netas de las bandas características de IR correspondiente a los fragmentos estructurales para los cuatro aditivos: 2.883-2.870 cm^{-1} grupos CH_3/CH_2 en la cadena principal; 1.727-1.719 cm^{-1} grupos éster; 1.550-1.581 cm^{-1} grupos carboxilatos y 1.105-1.109 cm^{-1} grupos éteres.

Para calcular la absorbancia relativa de cada fragmento estructural, se toma como referencia y, por lo tanto, como ratio 1 o denominador la absorbancia neta de la banda que aparece en el intervalo 2.883-2.870 cm^{-1} . A partir de estos cálculos, se obtuvieron los valores que se muestran en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18. Absorbancias netas y relativas de los fragmentos estructurales de los PCEs

Aditivo	CH ₂ 2.883-2.870 (cm^{-1})		C=O (éster) 1.727-1.719 (cm^{-1})	
	Abs.neta	Abs. relativa	Abs.neta	Abs. relativa
SP1	49,43	1,00	22,66	0,45
SP2	69,51	1,00	16,54	0,24
SP3	83,02	1,00	16,08	0,19
SP4	63,36	1,00	12,20	0,19
Aditivo	COOX 1.550-1.581 (cm^{-1})		C-O (éter) 1.105-1.109(cm^{-1})	
	Abs.neta	Abs. relativa	Abs.neta	Abs. relativa
SP1	42,47	0,86	64,54	1,31
SP2	20,00	0,29	83,31	1,20
SP3	10,68	0,13	95,96	1,15
SP4	4,95	0,07	82,00	1,23

Como se puede observar en la Tabla 4.18 para el intervalo 1.105-1.109 cm^{-1} (grupos éteres) los valores de absorbancia relativa son similares en los cuatro aditivos. En el intervalo 1.727-1.719 cm^{-1} (grupos ésteres), SP1 presenta el mayor valor, seguido por SP2 y posteriormente SP3 y SP4. Por último, para el intervalo 1.550-1.581 cm^{-1} (grupos carboxilatos) el aditivo SP1 tiene el valor más alto (0,86) seguido por los aditivos SP2 y SP3 que suponen el 67 % y el 85 % del valor de SP1. El aditivo SP4 tiene el ratio menor.

Posteriormente, a partir de las absorbancias relativas de cada fragmento estructural, se calculó la contribución porcentual de cada fragmento estructural en los cuatro compuestos (Tabla 4.19).

Tabla 4.19. Contribución porcentual de cada fragmento estructural en los aditivos

Aditivo	Fracción de absorción de cada fragmento (%)			GC/GE
	1.727-1.719 (Ésteres)	1.550-1.581 (Carboxilatos) GC	1.105-1.109 (Éteres) GE	
SP1	17,2	32,8	50,0	0,65
SP2	13,9	16,7	69,4	0,24
SP3	12,9	8,8	78,2	0,11
SP4	12,7	4,7	82,5	0,06

A la vista de los resultados de la Tabla 4.19, se puede indicar que el 32,8 % de los fragmentos del aditivo SP1 corresponden a grupos carboxilatos (GC), lo que está relacionado con una estructura de un polímero con una cadena hidrocarbonada principal más larga que los restantes aditivos. En dicha cadena principal se ubican grupos éteres (GE) (Ohta, A. *et al.* 1997); cuyo contenido es menor que en los otros tres aditivos. Esto se ve confirmado, además, en el caso de SP1 con la presencia de la banda a 1.398 cm^{-1} . Para los otros aditivos los valores obtenidos en la Tabla 4.19 indican cadenas principales de policarboxilatos bastante más cortas con una longitud de la cadena principal en orden decreciente $\text{SP2} > \text{SP3} > \text{SP4}$. En cuanto a los fragmentos estructurales de poliéteres, cuya presencia está asociada a las cadenas laterales, se presentan en orden decreciente en $\text{SP4} (82,5\%) > \text{SP3} (78,2\%) > \text{SP2} (69,4\%) > \text{SP1} (50\%)$. Por último, el contenido de ésteres en los cuatro aditivos es muy semejante.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C corroboran los resultados obtenidos por las anteriores técnicas. En los espectros de ^1H -RMN no se pudo realizar una cuantificación debido al solapamiento de la señal de los protones del agua contenida en el D_2O , con los de los grupos éteres y ésteres. Pero sí se pudo observar que comparativamente la señal que aparece en la región entre 0-2,5 ppm (CH_3/CH_2) es menor en el aditivo SP4 con respecto a la de 2,5-4 ppm (C-O de tipo éster o éter) que en los otros tres compuestos. Tal vez esto podría dar una idea del peso específico que los grupos éter poseen en este compuesto. Por su parte, los espectros de ^{13}C RMN y la integración de la señal a 185 ppm (ver Tabla 4.17) da unos valores de contenido en grupos carboxilatos presentes en la cadena principal, con un orden creciente $\text{SP4} < \text{SP3} < \text{SP2} < \text{SP1}$. Por otra parte, podemos

comparar los valores de integración de las señales a 0-30 ppm y 60-80 ppm asumiendo que las primeras corresponden a los carbonos asociados a la cadena principal y las segundas a los carbonos asociados a las cadenas laterales, lo que daría una idea de la proporción longitudinal entre cadenas principal y laterales. Dicha proporción es de aproximadamente 22, 43, 59 y 96, para los aditivos SP1, SP2, SP3 y SP4, respectivamente.

La integración de la señal de ^{13}C RMN (ver Tabla 4.17) entre 120 y 150 ppm, correspondiente a grupos aromáticos presenta valores muy similares para los cuatro aditivos. Se sabe que este tipo de aditivos carecen en su estructura de grupos aromáticos, por lo que podríamos pensar que se trata de un compuesto adicionado, probablemente un estabilizador añadido por los fabricantes, y que no forma parte de la estructura de los superplastificantes. Los espectros de UV-VIS confirman la posible presencia de grupos aromáticos en estos aditivos.

Los contenidos en Na^+ en los aditivos, determinados por absorción atómica (Tabla 4.15), también dan idea de la estructura de estos aditivos. Este Na^+ se encuentra mayoritariamente como contraión de los grupos carboxilatos, por lo que, cuanto más elevado sea el contenido en iones Na^+ , mayor presencia de estos grupos en la estructura de los aditivos. Los resultados obtenidos con valores en orden decreciente, $\text{SP1} > \text{SP2} > \text{SP3} > \text{SP4}$, indican que el aditivo SP1 es el que presenta mayor contenido de grupos carboxilatos, siendo el contenido en SP2, SP3 y SP4 de un 52 %, 33 % y 22 % del valor de SP1, respectivamente (ver Tabla 4.19). Nuevamente, estos datos confirman la proporción de grupos carboxilatos en los cuatro aditivos propuesta por FTIR, FT-Raman y RMN.

Por último, los valores obtenidos para el peso molecular del pico principal de los aditivos mediante medidas de cromatografía de exclusión molecular y dispersión de luz, indican que mientras SP1 tiene un peso molecular de alrededor de 37.000 g/mol, el valor de SP4 es de alrededor de 189.000 g/mol, es decir unas 5 veces superior a SP1. Para SP2 y SP3 con valores aproximados de 61.000 g/mol y 123.000 g/mol, respectivamente, representan 1,6 y 3 veces el valor del peso molecular de SP1.

Los resultados obtenidos para la viscosidad rotacional nos proporcionan un orden creciente de viscosidad $SP1 < SP2 < SP3 < SP4$, que avalan los resultados obtenidos por GPC y confirmando que la longitud de las cadenas laterales de éteres sigue el mismo orden creciente.

4.6 CONCLUSIONES PARCIALES

4.6.1. Caracterización de las fases

Las fases C_3S y C_3A , sintetizadas en el laboratorio, presentan una pureza superior al 99 % y su caracterización química y mineralógica concuerda con los resultados esperados. De los resultados de distribución de tamaño de partículas se deduce que la fase C_3A presenta mayor finura que la fase C_3S .

4.6.2. Caracterización de los cementos

A través del estudio de caracterización realizado sobre los cementos, se han puesto en evidencia las siguientes diferencias entre los mismos:

- La finura. Entre los cementos estudiados, los CEM 42,5R, CEM I 52,5N/SR, BL I 52,5R, CEM II/AV 42,5R, CEM III/B 32,5R y CAC conforman un grupo con una superficie específica “Blaine” similar alrededor de los 342-402 m²/kg. Otro grupo lo forman los cementos CEM I 52,5R, y CEM II/BL 32,5R que presentan una superficie específica “Blaine” alrededor de los 438-481 m²/kg. Sin embargo, a pesar de que BL I 52,5R presenta un Blaine de 402 m²/kg, a partir de los valores de distribución de tamaño de partícula se puede considerar que es el presenta mayor finura, tras el CEM I 52,5R.
- Contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles. Los cementos CEM I empleados en este estudio poseen contenidos en C_3A muy variables. Por una parte el CEM I 52,5 N/SR presenta un contenido en C_3A cristalino muy bajo, del 0,5 %, mientras que en el

extremo opuesto el BL I 52,5R tiene un contenido del 7,7 % en C_3A cristalino. En una posición intermedia y similar se encontrarían el CEM I 42,5 R y el CEM I 52,5R con valores del 4 y 4,7 % en C_3A cristalino, respectivamente. Con respecto a los cementos con adiciones CEM II/AV 42,5R y CEM II/BL 32,5R, el contenido en C_3A cristalino es semejante al del CEM I 42,5R, mientras que es considerablemente inferior (0,7 %) en el CEM III/B 32,5R debido al significativo menor contenido en *clínker* de este cemento. Por otra parte, a partir de la determinación del contenido en sulfatos solubles, se ha podido determinar que la relación molar SO_4^{2-} solubles/ C_3A en los cementos CEM I 42,5R y CEM I 52,5R, es semejante (1,50-1,90), mientras que el cemento CEM I 52,5 N/SR posee una relación molar mucho más elevada (14,84), y en BL I 52,5R esta relación es mucho menor (0,65). En los cementos con adiciones, la relación molar SO_4^{2-} solubles/ C_3A es algo mayor al CEM I 42,5R.

- Adiciones minerales. Los CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5 R se diferencian de los otros cementos por la presencia en los mismos de adiciones minerales, como son las cenizas volantes, la caliza y la escoria de horno alto, respectivamente. El porcentaje de adición en cada uno de ellos es muy distinto, con un 21,3 % de ceniza en el CEM II/AV 42,5R, entre un 21 y un 26 % de caliza en el CEM II/BL 32,5R y un 71,9 % de escoria en el CEM III/B 32,5R (ver Tabla 4.4).
- Diferente composición mineralógica. Los cementos Portland presentan como fase mayoritaria el C_3S_{ss} , mientras que en el cemento de aluminato de cálcico (CAC), el componente mineralógico mayoritario es el aluminato monocálcico (CA 74,2 %).

Por lo tanto, podemos establecer los siguientes grupos entre los cementos:

- Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura: CEM I 42,5R y CEM I 52,5R.
- Cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles: CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R.

- Cementos con adiciones minerales: CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R.
- Cementos con diferente composición química y mineralógica: CAC.

4.6.3. Caracterización de las adiciones

Las adiciones minerales utilizadas en este estudio han sido caracterizadas, determinándose que:

- La ceniza volante es de carácter silicoaluminosa, estando compuesta mayoritariamente por SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 y constituida, principalmente, por una fase vítrea y algunas fases cristalinas minoritarias.
- La escoria vítrea de horno alto está compuesta, fundamentalmente, por SiO_2 , Al_2O_3 y CaO , con un contenido en fase vítrea del 99 %.
- La caliza está constituida mayoritariamente por calcita y es la adición mineral que presenta mayor finura.

4.6.4. Caracterización de los aditivos

A la vista de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización y basándonos en la estructura de tipo “peine” recogida en la bibliografía (Ohta, A. *et al.* 1997), se propone la siguiente estructura para los aditivos utilizados:

- SP1 corresponde a un compuesto tipo PCE de cadena principal muy larga con ramificaciones laterales muy abundantes pero más cortas que las presentes en los otros tres compuestos.
- SP2, SP3 y SP4 son aditivos de tipo PCE con cadenas principales más cortas y con cadenas laterales de poliéteres mayores. La estructura de SP4 sería la correspondiente a

una cadena principal muy corta con cadenas laterales muy largas. Los aditivos SP2 y SP3 se encontrarían en situación intermedia entre SP1 y SP4. Por último, se ha detectado la presencia de grupos aromáticos en una cantidad muy pequeña y que no se incluyen en la estructura de los aditivos, dado que probablemente se trate de agentes estabilizadores de los aditivos. Un esquema de la estructura propuesta para los cuatro aditivos estudiados se presenta en la Figura 4.24.

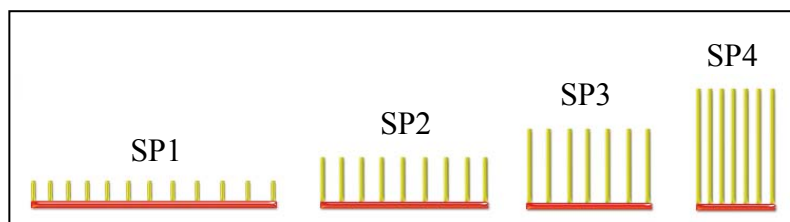


Figura 4.24. Propuesta de esquema de la estructura de los cuatro aditivos superplastificantes

BIBLIOGRAFIA

Bensted, J.; Prakash Varma, S. (1974). "Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry. Part 2: Portland cement and its constituents". *Cement Technology* 5, nº 4 pp. 378–382.

BSI BS*6699 (1992). "Specification for ground granulated blastfurnace slag for use with Portland cement". British Standards Institution.

Criado, M. (2007). "Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de geles N-A-S-H en función del contenido de sílice soluble. Efecto del Na_2SO_4 ". Tesis Doctoral. CSIC-UAM.

De la Torre, A.G.; Bruque, S.; Aranda, M.A.G. (2001). "Rietveld quantitative amorphous content analysis". *Journal Applied Crystallography* 34, pp. 196-202.

Gadsden, J.A. (1975). "Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds". Butterworth & CO Publishers, London.

Gremlich, H.U. (1994). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". Vol B5 Infrared and Raman spectroscopy. Sandoz Pharma Ltd Switzerland.

Grzeszczyk, S.; Sudol, M. (2003). "The influence of the new generation superplasticizers on the rheological properties of cement pastes". *Proc. XI Internacional Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, Durban, South Africa, pp. 727-735.

Hooton, R.D.; Emery, J.J. (1983). "Glass Content Determination and Strength Development Predictions for Vitrified Blast Furnace Slag". ACI Materials Journal. Technical Papers 79, pp. 943-962.

Hughes, T.L.; Methven, C.M.; Jones, T.G.J.; Pelham, S.E. (1995). "Determining cement composition by Fourier Transform Infrared spectroscopy". Advanced Cement Based Materials 2, (3), pp. 91-104.

Nakamoto, K. (1963). "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds". J. Wiley & sons Ed. London.

Ohta, A.; Sugiyama, T.; Tanaka, Y. (1997). "Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers". Proc. 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. American Concrete Institute SP 173-19, pp. 359-378.

Palacios, M. (2006). "Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente". Tesis Doctoral, CSIC-UAM, Madrid.

Palacios, M.; Sierra, C.; Puertas F. (2003). "Métodos y técnicas de caracterización de aditivos para el hormigón". Materiales de Construcción 53, nº 269, pp. 89-105.

Palacios, M.; Puertas F. (2004). "Estabilidad de aditivos superplastificantes y reductores de la retracción en medios fuertemente básicos". Materiales de Construcción 54, nº 276, pp. 65-86.

Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martinez, R (2002). "Determinación estructural de compuestos orgánicos". Ed. Elsevier Masson.

Rietveld, H.M. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". Journal Applied Crystallography 2, pp. 65-71.

Saikia, B.J.; Parthasarathy, G.; Sarmah, N.C. (2008). "Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO₂ based rocks". Bulletin Materials Science 31, (5), pp. 775-779.

UNE-EN 1262 :2004. "Agentes de superficie. Determinación del valor de pH en disoluciones o dispersiones".

UNE-EN 196-1:2005. "Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas".

UNE-EN 196-2: 1996. "Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos".

UNE-EN 196-3: 1996. "Métodos de ensayo de cementos. Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen".

UNE-EN 197-1:2000. "Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes".

4. MATERIALES. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

UNE-EN 480-6: 1997. “Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Métodos de ensayo. Parte 6: Análisis infrarrojo”.

UNE-EN 480-8: 1997. “Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Métodos de ensayo. Parte 8: Determinación del extracto seco convencional”.

UNE 80122:1991. “Métodos de ensayo de cementos. Determinación de la finura: método de permeabilidad al aire (método Blaine)”.

UNE 80225: 1993EX. “Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO_2) reactivo en los cementos, puzolanas y en las cenizas volantes”.

UNE 80230: 1999. “Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Métodos alternativos”.

UNE 80243: 1986. “Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre; método del etilenglicol”.

UNE 80303-1: 2001. “Cementos con características adicionales. Parte 1: Cementos resistentes a los sulfatos”.

UNE-EN 14647: 2006. “Cemento de aluminato de calcio: composición, especificaciones y criterios de conformidad”.

Van der Marel, H.W.; Beutelspacher, H. (1976), “Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures”. Ed. Elsevier.

Vázquez, T. (1971). “Estudio de algunos componentes del cemento por espectroscopia infrarroja”. Monografía del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, nº 297.

Vázquez, T. (1975) “Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja”. Tesis Doctoral CSIC, Madrid.

CAPÍTULO 5

COMPATIBILIDAD ADITIVOS PCE- CEMENTOS

5.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente capítulo es estudiar la compatibilidad de aditivos PCE con diferentes estructuras moleculares y cementos Portland normalizados, de diferente composición mineralógica, finura y tipo de adición mineral. Para estudiar dicha compatibilidad, es de especial interés, conocer la cantidad de polímero adsorbido por un cemento, y relacionar esta cantidad con el efecto que la incorporación de dicho aditivo tiene sobre las propiedades reológicas.

Para lograr la consecución de dicho objetivo, es preciso conocer:

- La adsorción de los aditivos basados en PCE sobre las fases sintéticas C_3S y C_3A , así como sobre cementos normalizados y adiciones minerales.
- El valor del potencial zeta de las suspensiones de fases sintéticas de cemento, cementos y adiciones minerales, así como la variación del mismo por la incorporación de aditivos PCE.
- La influencia de los aditivos PCE en la reología de las pastas de cemento, tanto por la determinación de los parámetros reológicos mediante un viscosímetro rotacional, como por el estudio de la fluidez de las pastas mediante el ensayo de *minislump*.

Los resultados obtenidos para los diferentes cementos, se presentarán utilizando el CEM I 42,5R como cemento de referencia y agrupados según las características de los cementos:

- Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura.

- Cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles.
- Cementos con adiciones minerales.
- Cementos con diferente composición mineralógica.

5.1.1. Adsorción de aditivos PCE sobre las fases sintéticas C_3S y C_3A , cementos y adiciones minerales

Para que un aditivo superplastificante induzca una repulsión entre partículas de cemento, ya sea electrostática o estérica, es necesario que éste se adsorba sobre las mismas. En los aditivos basados en PCE esta adsorción se realiza a través de los grupos carboxilatos (Uchikawa, H. *et al.* 1995; Yamada, K. *et al.* 2000).

Como ya se comentó en el apartado 1.5.1, en realidad lo que se puede determinar es la cantidad de aditivo consumido en dos procesos distintos (Flatt, R. y Houst, Y.F. 2001):

- Aditivo adsorbido sobre las partículas de cemento y/o sus hidratos.
- Aditivo consumido en la formación de una fase organo-mineral.

En general, el procedimiento para determinar la cantidad de polímero consumido por una fase del cemento, un cemento o una adición mineral, consiste en poner en contacto una cierta cantidad del polímero disuelto en agua con una cantidad conocida del sólido, y tras un tiempo de agitación, extraer la solución acuosa de la mezcla. Sobre esta disolución se determina la cantidad de polímero en el sobrenadante y por diferencia con la concentración inicial añadida, se halla la cantidad de polímero adsorbido.

A partir de las cantidades adsorbidas a diferentes concentraciones iniciales de polímero a una misma temperatura, se obtienen las isothermas de adsorción de aditivos.

5.1.2. Potencial zeta de las suspensiones de fases sintéticas C₃S y C₃A, cementos y adiciones minerales.

La determinación del potencial zeta de los cementos, de sus fases y de las adiciones minerales presentes, resulta de interés para conocer la afinidad de los aditivos por dichos sustratos. Asimismo, la incorporación progresiva de aditivo y observación de los cambios que induce en el potencial zeta de las suspensiones de cemento, nos indica la contribución electrostática de los aditivos en la repulsión que induce entre las partículas de dicho cemento.

Sin embargo, la determinación del potencial zeta de los cementos presenta una especial dificultad, debido a que en una suspensión acuosa, el cemento está reaccionando con el agua y, por lo tanto, la superficie de las partículas y su composición varían durante la hidratación. Los cambios que se puedan producir en el potencial zeta están influidos por el pH al que se mide el potencial y por la presencia de iones como el Na⁺, K⁺ o el Ca²⁺. Los iones Ca²⁺ se adsorben sobre la superficie de los granos de cemento y aumentan la carga superficial de los mismos. Sin embargo, los iones sulfatos no parecen tener influencia sobre el potencial zeta de los cementos (Nägele, E. 1985; Nägele, E. y Schneider, U. 1987; Zingg, A. *et al.* 2008).

5.1.3. Efecto de la incorporación de aditivos PCE en la reología de las pastas de cemento

La reología es la ciencia que estudia la fluidez y deformación de la materia. El conocimiento de las propiedades reológicas de las pastas de cemento es necesario para conocer su consistencia y trabajabilidad. En este sentido, numerosos autores han estudiado la reología de las pastas de cemento como paso previo al conocimiento de la reología de los correspondientes morteros y hormigones.

Se conocen numerosos métodos para determinar la fluidez de los sistemas conglomerantes, siendo dos de los más importantes, la determinación de parámetros reológicos a través de un viscosímetro y el ensayo de *minislump* o fluidez.

Los ensayos reológicos en viscosímetros, consisten en someter a la pasta de cemento a una elevada velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), con el fin de romper los flóculos formados en la hidratación de los granos de cemento y, posteriormente, disminuir la velocidad de cizalla de forma gradual. Se determinan entonces los parámetros reológicos sobre la curva de descenso de la velocidad, lo que permite definir la fluidez de los sistemas cementantes en función de parámetros físicos como son la viscosidad plástica (μ) o el esfuerzo umbral de cizalla (τ_0).

En la actualidad, es generalmente aceptado que en el caso de pastas de cemento dicha curva se ajusta al modelo de Bingham (Ecuación 5.1), donde la viscosidad plástica (μ) proporciona una medida sobre la cantidad y dimensiones de los flóculos de la hidratación, y el esfuerzo umbral de cizalla (τ_0) da idea de la fortaleza y número de interacciones entre dichos flóculos (Tattersall, G.H. y Banfill, P.F.G. 1983; Banfill, P.F.G. 2003; Park, C.K. *et al.* 2005).

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación [5.1]}$$

Según la bibliografía (Banfill, P.F.G. 2003), otros modelos que pueden describir el comportamiento reológico de pastas de cemento son, el modelo de Ostwald de Waele ($\tau = K \dot{\gamma}^n$) y el modelo de Herschel-Bulkley ($\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$), donde K es el coeficiente de consistencia (viscosidad) y “n” es el índice de potencia. Dependiendo del valor obtenido para este parámetro “n”, los fluidos se considerarán con un comportamiento reológico diferenciado.

El estudio reológico de las pastas de cemento presenta, sin embargo, ciertas dificultades y, a menudo, los resultados entre distintos autores en torno al comportamiento reológico de estas pastas de cemento no son totalmente coincidentes, debido probablemente a que el comportamiento de estos materiales es muy complejo y depende de múltiples factores de diferente naturaleza, como son:

- Factores físicos: relación agua/cemento, granulometría del cemento, finura, etc.
- Factores químicos y mineralógicos: composición del cemento.
- Condiciones de mezcla: tiempo de mezclado, velocidad, temperatura, modo de mezcla, etc.
- Condiciones de medida: tipo de instrumento, procedimiento experimental, etc.
- Presencia de aditivos: tipo de aditivos, momento de adición a la mezcla, dosificación (Tattersall, G.H. y Banfill, P.F.G. 1983; Caufin, A. y Papo, A. 1984; Uchikawa, H. *et al.* 1995).

Además, el estudio reológico se complica debido al desarrollo de los procesos de hidratación de cada tipo de cemento.

Hay que destacar que el estudio del efecto de aditivos sobre el comportamiento reológico de sistemas de cemento Portland indica que éste se ve afectado por la presencia de aditivos superplastificantes, incrementando en general, de manera muy significativa, la fluidez de pastas, morteros y hormigones de cemento Portland, y reduciendo tanto el esfuerzo umbral como la viscosidad plástica (Bellotto, M. y Corcella, C.M. 2002; Björnström, J. y Chandra, S. 2003; Papo, A. y Piani, L. 2004; Fernández-Altable, V. y Casanova, I. 2006).

El conocimiento previo sobre la adsorción de los aditivos en las fases del cemento o en adiciones minerales y la determinación del potencial zeta, permiten explicar el comportamiento reológico observado en pastas de cemento en ausencia y presencia de aditivos superplastificantes. En este trabajo se determinaron por una parte los parámetros reológicos, viscosidad plástica y esfuerzo umbral de cizalla en un viscosímetro rotacional, y además se determinó la fluidez de las pastas y su mantenimiento en el tiempo a través del ensayo de *minislump* (Kantro, D.L. 1981).

5.2 EXPERIMENTAL

5.2.1. Determinación de la adsorción de aditivos PCE

El procedimiento para determinar las isothermas de adsorción de los aditivos superplastificantes sobre las fases C_3S y C_3A , las suspensiones de los ocho cementos normalizados y las adiciones minerales fue el siguiente (Figura 5.1):

- Se mezclaron 20 g de sólido y 40 g de una disolución que contenía aditivo basado en PCE (Bote A). Se prepararon distintas disoluciones con concentraciones de cada aditivo comprendidas entre 0 y 6 mg polímero/g sólido. En la preparación de estas disoluciones se tuvo en cuenta el contenido real de polímero, a partir de los datos de extracto seco de cada aditivo.
- La mezcla se agitó durante 30 minutos en un baño de agua con un agitador magnético a 25 °C.
- La suspensión (Bote B), se centrifugó durante 10 minutos a 3.000 rpm en una centrífuga Selecta Mixtasel BL.
- La fase líquida (Bote C) se decantó y se midió el volumen obtenido. A continuación se analizó el contenido en carbono orgánico total mediante un analizador de carbono orgánico total (*Total Organic Carbon* -TOC).

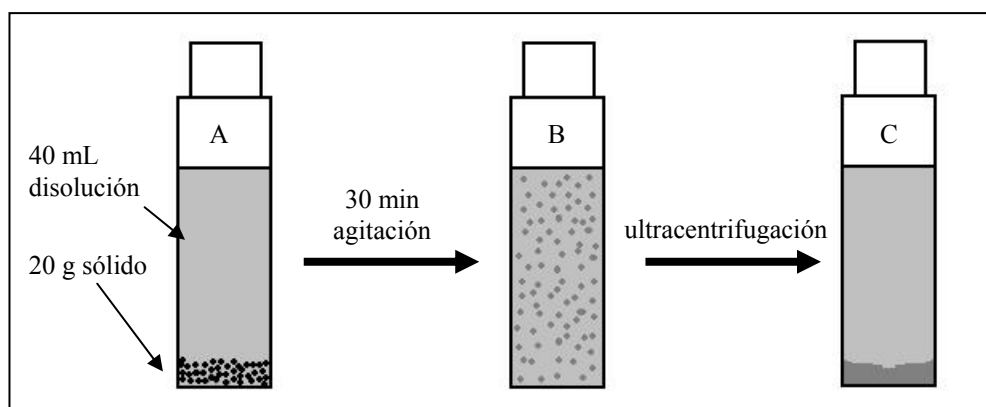


Figura 5.1. Esquema del procedimiento experimental para analizar el carbono orgánico total.

La cantidad de aditivo consumida fue determinada por diferencia entre la cantidad de aditivo inicialmente incorporada en la mezcla y la cantidad de aditivo en la fase líquida medida por TOC. A elevadas concentraciones de polímero, se observaba una capa de aditivo de color blanco en la superficie del sólido debida a la precipitación del aditivo. Por ello, se realizaron sucesivas centrifugaciones y lavados con agua que permitieron extraer esta capa de aditivo. Estas diluciones se tuvieron en cuenta a la hora de realizar los cálculos de adsorción.

Para las suspensiones de cemento, se determinó la adsorción de los cuatro aditivos basados en PCE (SP1, SP2, SP3 y SP4).

Sin embargo, tanto para las fases del cemento, como las adiciones minerales, se determinó únicamente la adsorción del aditivo SP1. En las adiciones minerales la adsorción del aditivo SP1 se determinó en presencia de agua y de suspensión acuosa de cemento (Houst, Y.F. *et al.* 2008).

Para conocer la influencia de la presencia de sulfatos solubles en la adsorción de aditivos PCE sobre el C₃A se determinó la adsorción del aditivo SP1 en agua y en una disolución de sulfato potásico en unas relaciones molares SO₄²⁻/C₃A cristalino de 0,6, 1 y 2.

En este trabajo, las curvas de adsorción presentan tres partes bien diferenciadas (Perche, F. 2004):

- Una parte lineal, donde la cantidad consumida es proporcional a la cantidad de polímero añadido. La pendiente de esta recta varía dependiendo del aditivo y del sustrato utilizado y cuanto más cercano sea su valor a la unidad, nos indicará una mayor afinidad del aditivo por el cemento (Houst, Y.F. *et al.* 2008). Esta región se ajusta a la ecuación de una recta [5.2]

$$y = \alpha x \quad \text{Ecuación [5.2]}$$

donde α corresponde con la pendiente de la recta.

- Una parte no lineal, de manera que la cantidad consumida aumenta de forma no lineal, y no proporcional a la cantidad de polímero añadida, dado que la cantidad de sitios de

adsorción en el sólido va disminuyendo progresivamente. Se ajusta en general a una isoterma de Langmuir (Yoshioka, K. *et al.* 2002), de acuerdo a la ecuación [5.3]

$$y = \alpha\beta x / 1 + \beta x \quad \text{Ecuación [5.3]}$$

donde α y β son constantes.

- Por último, la región donde se ha alcanzado el valor máximo o *plateau value* que se determina a partir de la Ecuación [5.3], donde “x” es el valor máximo de polímero añadido, a partir del cual, mayores dosificaciones del mismo, no modifican apenas la adsorción. Este valor máximo se produce porque todos los sitios de adsorción se suponen ocupados y se produce un equilibrio entre adsorción y desorción de polímeros.

La representación tradicional de las isothermas de Langmuir muestra los valores de concentración de aditivo presente en el sobrenadante frente a la cantidad de aditivo adsorbido (Figura 5.2.a) y se basa en las siguientes hipótesis:

- Se produce una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido.
- Las interacciones atractivas entre las moléculas adsorbidas son despreciables.
- La superficie de la partícula es homogénea.
- Los puntos de adsorción sobre la superficie son independientes entre sí.

Sin embargo, en este trabajo se va a seguir la representación propuesta por otros autores (Perche, F. 2004), donde se representa la cantidad de polímero añadido por gramo de sólido, frente a la cantidad consumida, y las isothermas se ajustan a una curva exponencial (Figura 5.2.b). La elección de esta última forma gráfica se debe a varias razones:

- Es más correcto el término “polímero consumido” de la curva exponencial que el término “polímero adsorbido” de la isoterma de Langmuir, pues puede haber fenómenos simultáneos de precipitación.
- La curva exponencial nos permite comparar los resultados de adsorción con los resultados reológicos, calorimétricos, etc., al presentar los valores de polímero añadido frente al consumido.

A pesar de las diferencias entre ambas representaciones, los valores obtenidos para el máximo de adsorción a partir del ajuste de Langmuir o exponencial no presenta diferencias significativas, y por lo tanto, los valores del *plateau value* utilizados en este estudio, serán los obtenidos del ajuste exponencial. Los valores obtenidos en los ajustes de Langmuir y los valores de R^2 de los ajustes exponenciales se presentan en el Anexo del Capítulo 5.

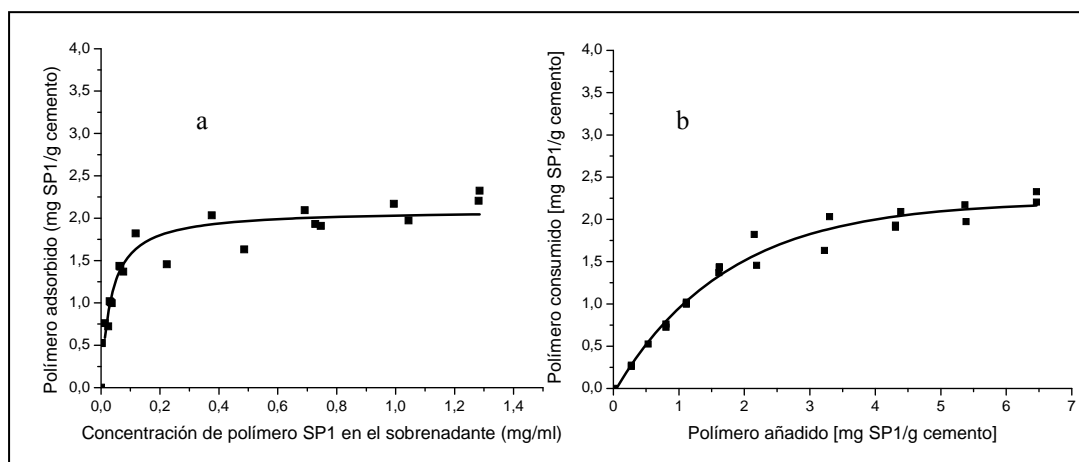


Figura 5.2. a) Representación tradicional de Langmuir; b) Representación exponencial

5.2.2. Variación del potencial zeta de las suspensiones de fases del cemento, cementos y adiciones minerales por incorporación de aditivos PCE

Para la realización de las medidas de potencial zeta de las fases sintéticas, los cementos, y las adiciones, se prepararon suspensiones de los distintos materiales y se mezclaron durante 15 minutos. Posteriormente, las suspensiones se sometieron durante 5 minutos a ultrasonidos, en un equipo de Bandelin Sonoplus UW 2200. A continuación se midió el potencial zeta de la suspensión. Para las curvas de titración, se utilizaron las siguientes dosificaciones de aditivo: 0-20 mg polímero/g C_3S ; 0-28 mg polímero/g C_3A ; 0-7 mg polímero/g cemento y 0-14 mg polímero/g adición.

Para la realización de las medidas de potencial zeta de los cementos y las adiciones se utilizaron suspensiones realizadas a partir de 30 g del sólido y 160 g de agua (concentración del 15,8 %), mientras que para las fases del cemento (C_3S , C_3A y C_3A en presencia de sulfatos alcalinos) se partió de 15 g de sólido y 160 g de agua (concentración del 8,5 %) debido a la menor cantidad de material disponible ya que fueron sintetizadas en laboratorio.

El potencial zeta de las adiciones, se midió tanto en agua, como en suspensión acuosa de cemento (Houst, Y.F. *et al.* 2008) y únicamente en este último medio, se determinaron las curvas de titración, para poder determinar el comportamiento de las mismas en un medio con una fuerza iónica semejante a una suspensión de cemento.

Las curvas de titración de los cementos se realizaron con los cuatro aditivos PCE, mientras que para las fases del cemento y las adiciones se realizaron únicamente con el aditivo SP1. Posteriormente a las curvas de titración, los datos se recalcularon teniendo en cuenta el *background* de las suspensiones utilizadas.

5.2.3. Influencia de los aditivos PCE en la reología de las pastas de cemento

La determinación de los parámetros reológicos en un viscosímetro rotacional y de la fluidez de las pastas a través del ensayo de *minislump* se realizó con pastas preparadas a partir de los diferentes cementos con una relación agua/cemento mostrada en la Tabla 5.1, de forma que todas las pastas tenían una consistencia similar.

Tabla 5.1. Relaciones agua/cemento utilizadas en la preparación de las pastas de cemento

Tipo de cemento	Relación líquido/sólido
CEM I 42,5R	0,40
CEM I 52,5R	0,45
CEM I 52,5N/SR	0,40
CEM II/AV 42,5R	0,40
CEM II/ BL 32,5R	0,40
CEM III/B 32,5R	0,40
BL I 52,5R	0,50
CAC	0,35

Para los ensayos en el viscosímetro, las pastas de cemento se prepararon mezclando, durante 3 minutos y a velocidad de 700 rpm, mediante un agitador de aspas IKA-JUNKER, 100 g de cemento con la cantidad de líquido correspondiente para obtener la relación líquido/sólido indicada en la Tabla 5.1. Junto con el agua de amasado se incorporaron dosificaciones de aditivo de 0,4 y 1,2 mg polímero/g cemento. Para los cementos CEM III/B 32,5R y CAC 32,5R, se utilizó además una dosificación de 0,2 mg polímero/g de cemento.

Las pastas preparadas con y sin aditivos se introdujeron en el viscosímetro (ver apartado 3.1.16) y se sometieron a una pre-agitación de 100 s^{-1} durante 1 min para conseguir la homogeneización de las mismas. Posteriormente, y tras bajar a 10 s^{-1} se subió la velocidad a 100 s^{-1} en 2,5 min y a continuación bajar en el mismo tiempo a la velocidad de 10 s^{-1} . Este ciclo se repitió tres veces (Figura 5.3).

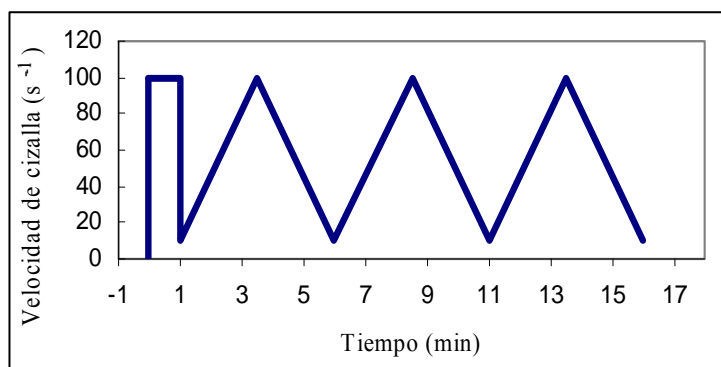


Figura 5.3. Evolución de la velocidad de cizalla en el tiempo en el ensayo reológico

En cada ciclo se determinó el valor de la viscosidad plástica aparente y el esfuerzo umbral de cizalla. Cada pasta se ensayó como mínimo tres veces para obtener un valor de la viscosidad y el esfuerzo umbral de cizalla con una reproducibilidad del 90 %.

Para el ensayo de *minislump* las pastas se mezclaron durante tres minutos en una amasadora y, posteriormente, se introdujeron en el molde troncocónico y tras retirarlo, se midió el diámetro de la torta (ver apartado 3.1.17). El diámetro final se obtiene de la media de los valores medidos en cuatro direcciones diferentes (ver Figura 5.4).

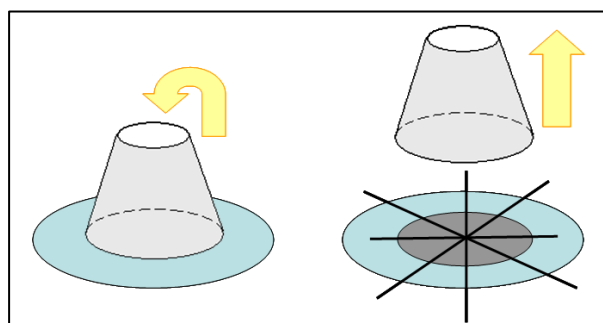


Figura 5.4. Ensayo de *minislump*

Se determinó la fluidez de las pastas, sin y con los cuatro aditivos utilizados en el presente trabajo, en las mismas dosificaciones utilizadas en el viscosímetro rotacional. El ensayo se realizó a 5, 15, 30 y 60 minutos tras el amasado.

5.3 RESULTADOS

5.3.1. Adsorción de aditivos PCE sobre las fases sintéticas C_3S y C_3A , cementos y adiciones minerales

5.3.1.1. Fases sintéticas del cemento: C_3S y C_3A

Las Figuras 5.5 a y b muestran las isothermas de adsorción del aditivo SP1 sobre las fases C_3S y C_3A , respectivamente. Los valores obtenidos a partir del análisis de dichas isothermas se presentan en la Tabla 5.2.

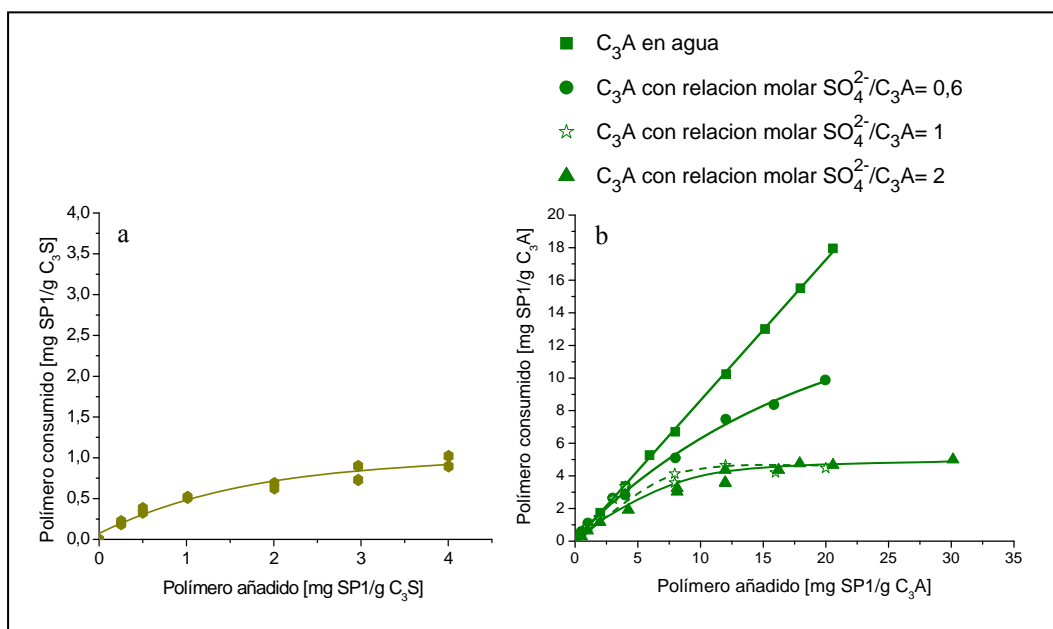


Figura 5.5. Isotherma de adsorción de SP1 sobre a) la fase C₃S y b) la fase C₃A en ausencia y presencia de sulfatos solubles

A través de las Figuras 5.5 a y b y los datos de la Tabla 5.2 se puede observar que los valores de adsorción del aditivo SP1 en el C₃A son siempre superiores a los del C₃S. Por otra parte en presencia de agua, los valores de adsorción del C₃A presentan una tendencia lineal, lo que indica que se están produciendo fenómenos simultáneos de adsorción, precipitación e intercalación. En presencia de sulfatos solubles, la adsorción disminuye, y cuanto mayor es la relación molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{C}_3\text{A}$ cristalino menor es la adsorción que se produce, y menor la afinidad del aditivo por el sustrato, como lo demuestran las pendientes decrecientes de las curvas. Esto nos indica una adsorción competitiva entre los sulfatos y los aditivos sobre las partículas de C₃A.

Tabla 5.2. Valores de adsorción para C₃S y C₃A y el aditivo SP1

C ₃ S		
Parte lineal y = ax	a (pendiente)	0,76
	Lineal hasta (mg polímero/g C ₃ S)	0,50
Valor máximo calculado (mg/g)		0,98
C ₃ A en agua		
Parte lineal y = ax	a (pendiente)	1,00
	Lineal hasta (mg polímero/g C ₃ A)	Sin poder determinar
Valor máximo calculado (mg/g)		Sin poder determinar
C ₃ A con relación molar SO ₄ ²⁻ /C ₃ A = 0,6		
Parte lineal y = ax	a (pendiente)	0,91
	Lineal hasta (mg polímero/g C ₃ A)	3,00
Valor máximo calculado (mg/g)		12,97
C ₃ A con relación molar SO ₄ ²⁻ /C ₃ A = 1		
Parte lineal y = ax	a (pendiente)	0,83
	Lineal hasta (mg polímero/g C ₃ A)	4,00
Valor máximo calculado (mg/g)		4,46
C ₃ A con relación molar SO ₄ ²⁻ /C ₃ A = 2		
Parte lineal y = ax	a (pendiente)	0,58
	Lineal hasta (mg polímero/g C ₃ A)	3,00
Valor máximo calculado (mg/g)		4,60

5.3.1.2. Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura

La Figura 5.6 presenta las isotermas de adsorción de los cuatro aditivos superplastificantes utilizados sobre las suspensiones de cemento de CEM I 42,5R y CEM I 52,5R. Los valores obtenidos a partir del análisis de las isotermas se presentan en la Tabla 5.3.

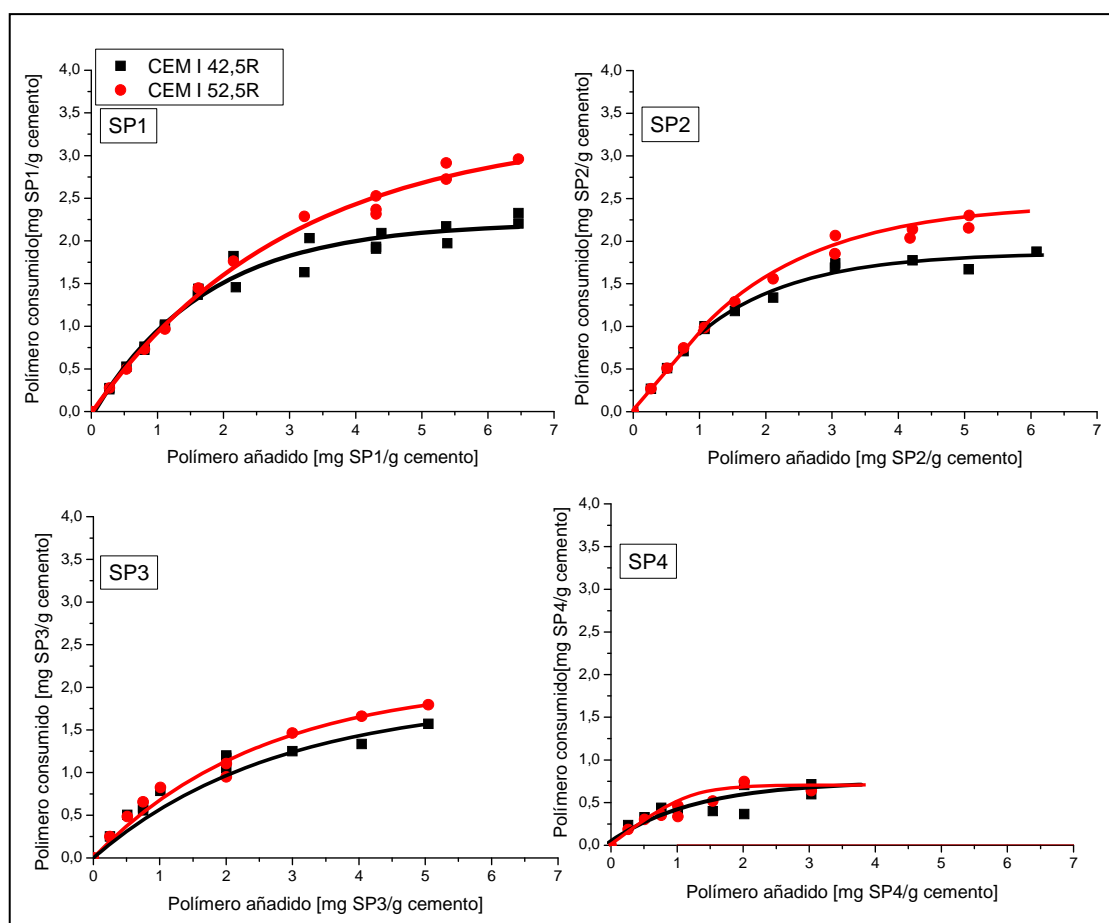


Figura 5.6. Isotermas de adsorción de los aditivos PCE sobre CEM I 42,5R y CEM I 52,5R

Tabla 5.3. Valores de adsorción de los aditivos PCE en CEM I 42,5R y CEM I 52,5R

CEM I 42,5R		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,89	0,94	0,99	0,70
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	1,50	1,00	0,50	0,50
Valor máximo calculado (mg/g)		2,21	1,83	1,45	0,61
CEM I 52,5R		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,89	0,94	0,95	0,70
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	1,50	1,00	0,50	0,25
Valor máximo calculado (mg/g)		2,84	2,35	1,69	0,74

En primer lugar, y utilizando el CEM I 42,5R como cemento de referencia en el que poder determinar la influencia de las diferencias estructurales de los aditivos, se puede observar en la Tabla 5.3 que es el aditivo SP1 el que presenta los valores de adsorción más elevados, así como los valores de rango lineal mayores. A continuación, el SP2 y SP3 se adsorben un 17 % y un 34 % respectivamente menos que el aditivo SP1. Finalmente, el aditivo SP4 posee valores significativamente menores que SP1 con una adsorción un 72 % menor que la correspondiente para SP1.

En segundo lugar, y con respecto a las diferencias de adsorción entre ambos cementos, podemos observar que los valores de adsorción de los cuatro aditivos sobre CEM I 52,5R son siempre superiores a los observados para CEM I 42,5R. Para SP1, SP2, SP3 y SP4, el CEM I 52,5R posee valores de adsorción un 28, 28, 16 y 21 %, respectivamente, más elevados que los correspondientes para el cemento de referencia. Los valores de las pendientes se encuentran en el rango 0,89-0,99 para SP1, SP2 y SP3 y no existiendo diferencias significativas entre la afinidad de estos aditivos por cada uno de los cementos. Por otra parte, es el aditivo SP4, con una pendiente en ambos cementos de 0,70, el que presenta menor afinidad por ambos sustratos.

5.3.1.3. Cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles

La Figura 5.7 presenta las isotermas de adsorción de los cuatro aditivos superplastificantes utilizados sobre las suspensiones de cemento de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R. La Tabla 5.4 muestra los datos obtenidos del análisis de dichas isotermas de adsorción.

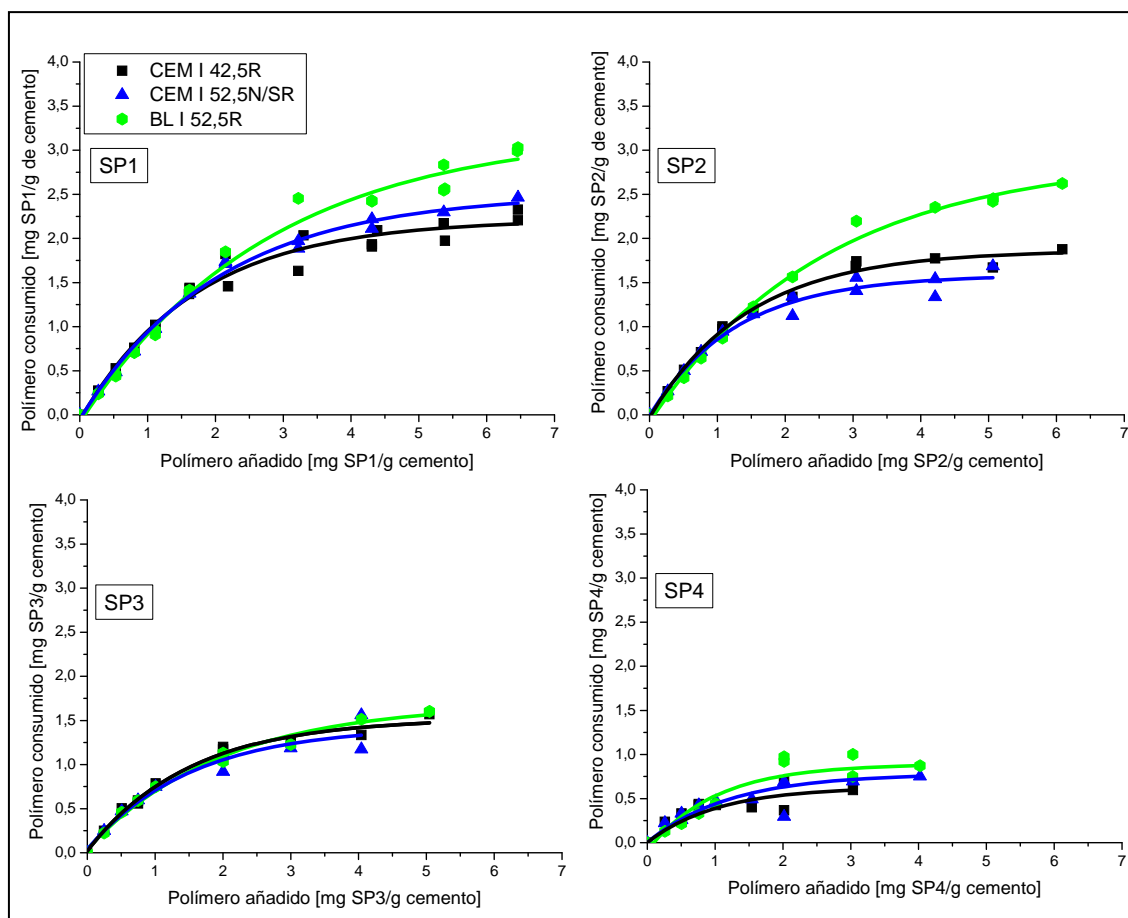


Figura 5.7. Isotermas de adsorción de aditivos PCE sobre CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R en comparación con CEM I 42,5R

En la Figura 5.7 podemos observar que en los cementos CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R es, nuevamente, el aditivo SP1 el que más se adsorbe, seguido de SP2 y a continuación SP3. El aditivo SP4 presenta valores muy inferiores, con una reducción aproximadamente del 70 % comparado con SP1.

Tabla 5.4. Valores de adsorción de los aditivos PCE en CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R

CEM I 42,5R		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,89	0,94	0,99	0,70
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	1,50	1,00	0,50	0,50
Valor máximo calculado (mg/g)		2,21	1,83	1,45	0,61
CEM I 52,5N/SR		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,86	0,91	0,93	0,69
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	1,50	1,00	0,5	0,50
Valor máximo calculado (mg/g)		2,37	1,57	1,40	0,71
BL I 52,5R		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,86	0,81	0,81	0,43
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	2,00	1,50	0,75	0,75
Valor máximo calculado (mg/g)		2,84	2,60	1,61	0,89

Con respecto a las diferencias entre los distintos cementos, podemos observar que los valores de adsorción que presenta el cemento CEM I 52,5N/SR son muy semejantes a los obtenidos para el cemento de referencia CEM I 42,5R. Sin embargo, en el cemento BL I 52,5R los valores de adsorción son muy superiores. La adsorción de SP1 en BL I 52,5R es un 28 % superior al correspondiente valor para CEM I 42,5R y un 42, 11 y 45 % más elevado en el caso de SP2, SP3 y SP4, respectivamente.

5.3.1.4. Cementos con diferentes adiciones minerales

La Figura 5.8 presenta las isotermas de adsorción de los cuatro aditivos superplastificantes utilizados sobre las suspensiones de cemento con adiciones CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R en comparación con el CEM I 42,5R. Los datos obtenidos del análisis de dichas isotermas se presentan en la Tabla 5.5.

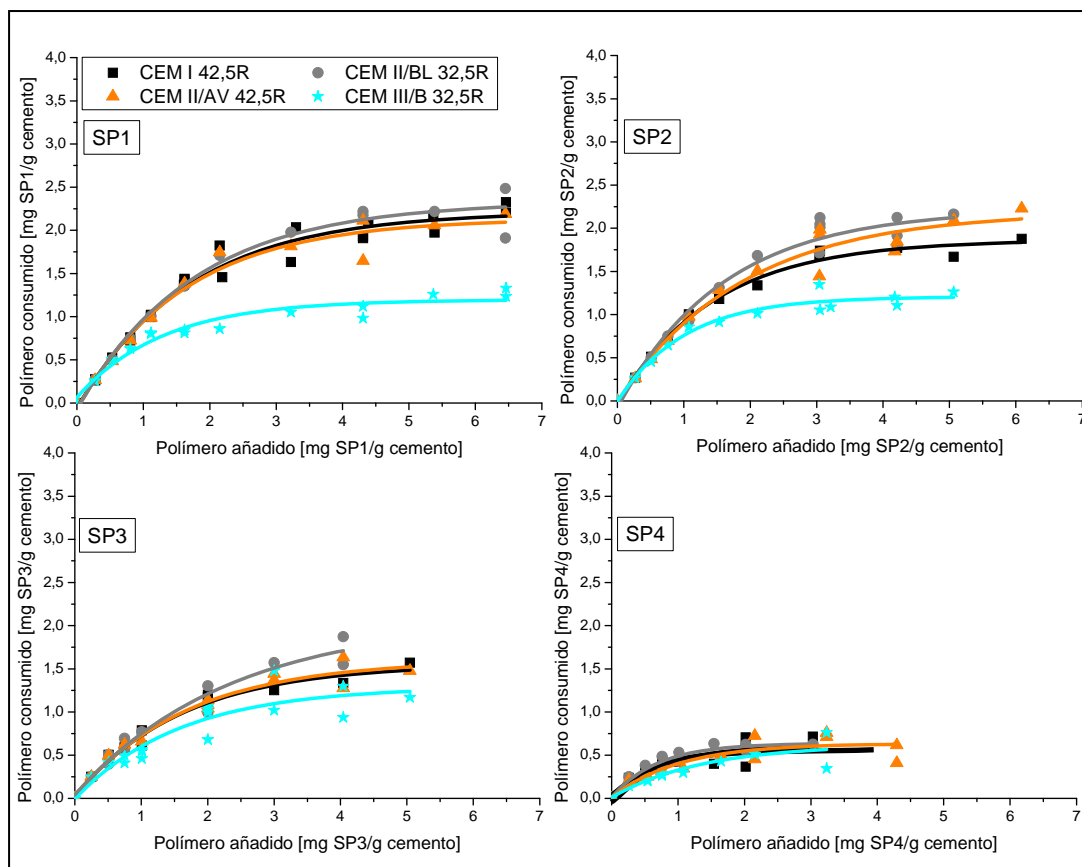


Figura 5.8. Isotermas de adsorción de aditivos PCE sobre CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R en comparación con CEM I 42,5R

5. COMPATIBILIDAD ADITIVOS PCE-CEMENTOS

Tabla 5.5. Valores de adsorción de los aditivos PCE en CEM I 42,5R, CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R

CEM I 42,5R		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,89	0,94	0,99	0,70
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	1,50	1,00	0,50	0,50
Valor máximo calculado (mg/g)		2,21	1,83	1,45	0,61
CEM II/AV 42,5R		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,87	0,92	0,97	0,79
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	1,50	1,00	0,50	0,25
Valor máximo calculado (mg/g)		2,13	2,10	1,55	0,63
CEM II/BL 32,5R		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,87	0,98	0,80	0,80
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	1,50	0,75	0,50	0,50
Valor máximo calculado (mg/g)		2,32	2,17	1,75	0,63
CEM III/B 32,5R		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,50	0,87	0,85	0,55
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	0,94	0,75	0,50	0,25
Valor máximo calculado (mg/g)		1,19	1,21	1,26	0,61

A partir de las isothermas de adsorción se puede observar que los valores de adsorción de los cuatro aditivos sobre el cemento con adición de ceniza volante CEM II/AV 42,5R son muy semejantes a los del cemento CEM I 42,5R. Por su parte, en el cemento con caliza CEM II/BL 32,5R los aditivos presentan unos valores de adsorción ligeramente superiores a los del cemento de referencia. Por último, en el cemento con adición de escoria CEM III/B 32,5R los aditivos se adsorben en general en cantidades significativamente inferiores. Sin embargo, en este último cemento los valores de adsorción del aditivo SP4 son semejantes a los obtenidos por los otros tres cementos. Los datos mostrados en la Tabla 5.5 indican que, en general, el valor de la pendiente en el rango lineal, se encuentra entre 0,80 y 0,99, a excepción del cemento CEM III/B 32,5R y

el aditivo SP4 que tiene un valor de 0,55. Esto indica que en este caso, el aditivo SP4 presenta menor afinidad por este sustrato.

5.3.1.5. Cementos con diferente composición mineralógica

La Figura 5.9 presenta las isotermas de adsorción de los aditivos PCE sobre los cementos CAC y CEM I 42,5R. Los datos obtenidos del análisis de dichas isotermas se presentan en la Tabla 5.6.

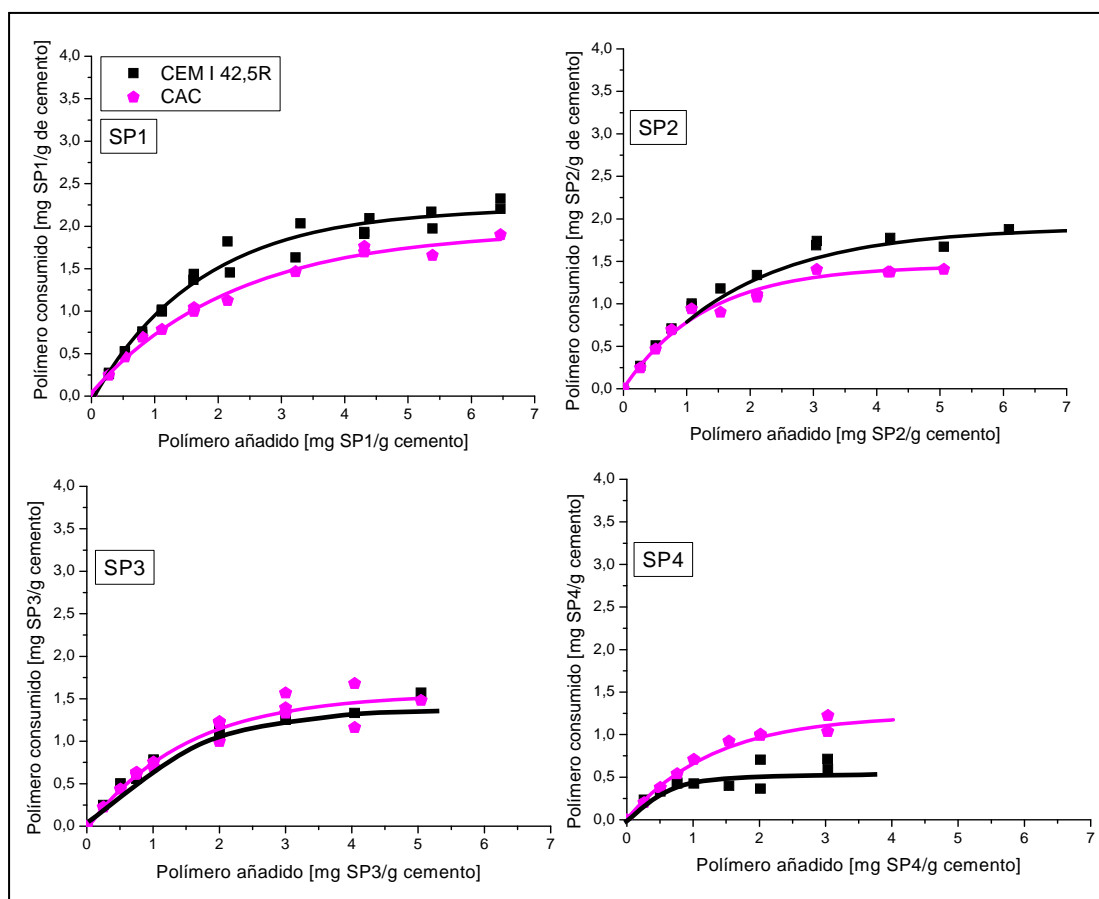


Figura 5.9. Isotermas de adsorción de aditivos PCE sobre CAC en comparación con CEM I 42,5R

5. COMPATIBILIDAD ADITIVOS PCE-CEMENTOS

Tabla 5.6. Valores de adsorción de los aditivos PCE en CEM I 42,5R y CAC

CEM I 42,5R		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,89	0,94	0,99	0,70
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	1,50	1,00	0,50	0,50
Valor máximo calculado (mg/g)		2,21	1,83	1,45	0,61
CAC		Aditivos			
		SP1	SP2	SP3	SP4
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	0,87	0,89	0,83	0,73
	Lineal hasta (mg polímero/g cemento)	0,75	1,00	0,75	0,75
Valor máximo calculado (mg/g)		1,82	1,55	1,53	1,23

Los valores de adsorción obtenidos para el CAC son un 17 y un 15 % menores para SP1 y SP2 respectivamente, que los correspondientes valores para el CEM I 42,5R. Sin embargo, los valores de adsorción para el SP3 son muy semejantes, y para el aditivo SP4 son un 101 % más elevados que los obtenidos para el cemento de referencia. Los valores del *plateau value* obtenidos para el aditivo SP4 sobre el CAC son los mayores obtenidos en los ocho cementos utilizados en este estudio.

5.3.1.6. Adiciones minerales

La Figura 5.10 presenta las isotermas de adsorción del aditivo SP1, obtenidas para las tres adiciones minerales (ceniza volante, escoria vítrea y caliza) en agua y en fase acuosa de cemento. La Tabla 5.7 muestra los datos obtenidos a partir de dichas isotermas.

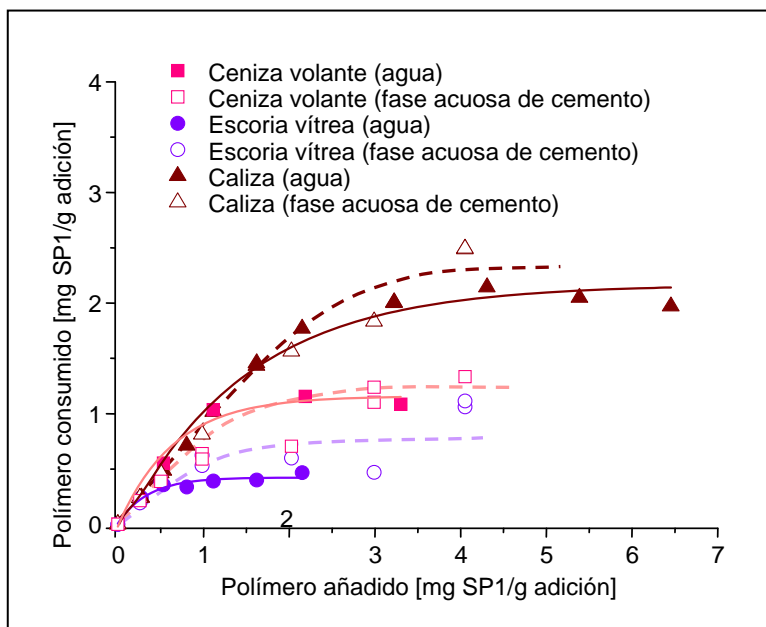


Figura 5.10. Isotermas de adsorción del aditivo SP1 para las adiciones minerales en agua y en fase acuosa de cemento

La caliza es la adición mineral que más aditivo SP1 adsorbe, seguido de la ceniza volante y a continuación, en cantidades significativamente menores, la escoria vítrea de horno alto. También se puede destacar que las tres adiciones minerales adsorben mayor cantidad de aditivo en presencia de fase acuosa de cemento, siendo este incremento más pronunciado en la escoria vítrea de horno alto, con un aumento de la adsorción del 63 %.

Se puede observar, sin embargo, que no existen diferencias significativas en el valor del rango lineal entre las muestras medidas en agua o en fase acuosa, a excepción de la escoria vítrea de horno.

Tabla 5.7. Valores de adsorción para las adiciones minerales y el aditivo SP1

Ceniza volante			
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	Agua	Fase acuosa
		0,95	0,68
	Lineal hasta (mg polímero/g sólido)	1,00	1,00
Valor máximo calculado (mg/g)		1,16	1,30
Escoria vítrea			
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	Agua	Fase acuosa
		0,87	0,75
	Lineal hasta (mg polímero/g sólido)	0,25	0,50
Valor máximo calculado (mg/g)		0,46	0,75
Caliza			
Parte lineal $y = ax$	a (pendiente)	Agua	Fase acuosa
		0,90	0,79
	Lineal hasta (mg polímero/g sólido)	1,50	1,50
Valor máximo calculado (mg/g)		2,14	2,20

5.3.2. Variación del potencial zeta de las suspensiones de fases del cemento, cementos y adiciones minerales por incorporación de aditivos PCE

5.3.2.1. Fases sintéticas del cemento: C_3S y C_3A

Los datos obtenidos para el valor del potencial zeta del C_3S y del C_3A en agua, este último además en presencia de sulfatos solubles, se muestran en la Tabla 5.8. Como se puede observar, en ausencia de aditivos, el valor de potencial zeta del C_3A es marcadamente más positivo que el del C_3S . En presencia de sulfatos solubles, el valor del potencial zeta del C_3A se reduce de manera drástica para ambas relaciones molares SO_4^{2-}/C_3A .

El efecto de la adición del aditivo SP1 sobre el potencial zeta del C_3S y del C_3A , en ausencia y presencia de sulfatos solubles, se muestra en las Figura 5.11 a y b

respectivamente. La determinación del potencial zeta para el C_3A con una relación molar $SO_4^{2-}/C_3A = 2$ no se pudo realizar por el endurecimiento de la pasta en el equipo Acoustosizer y la consecuente imposibilidad de recircular la suspensión para realizar las medidas.

Tabla 5.8. Potencial zeta de las suspensiones de C_3S y de C_3A

	C_3S	C_3A	$SO_4^{2-}/C_3A = 0,6$	$SO_4^{2-}/C_3A = 1$
Potencial zeta (mV)	$+ 2,3 \pm 0,1$	$+ 42,5 \pm 0,8$	$+ 2,6 \pm 0,1$	$+ 3,5 \pm 0,4$

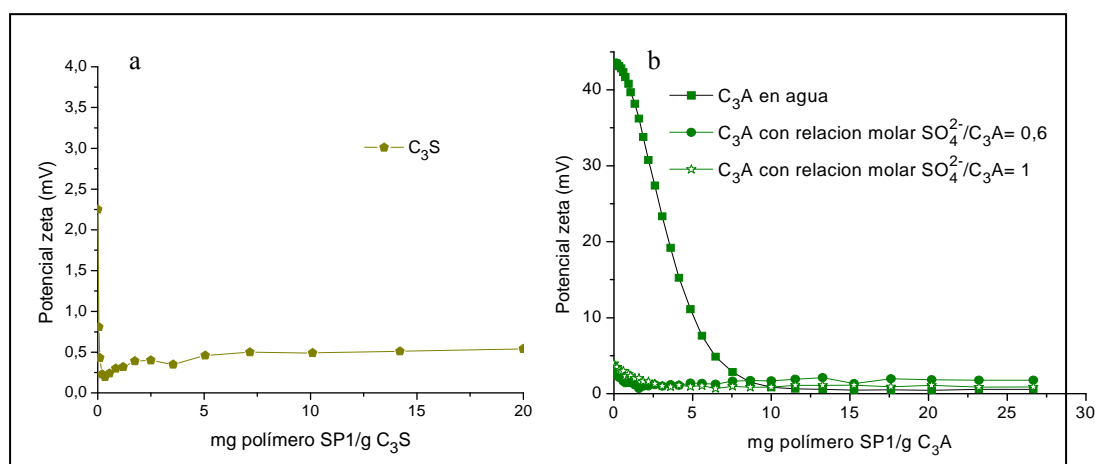


Figura 5.11. Variación del potencial zeta en presencia del aditivo SP1 en
a) C_3S y b) en C_3A en ausencia y presencia de sulfatos solubles

En la Figura 5.11.a se puede observar que la adición progresiva del aditivo SP1 conduce a valores cercanos a 0 mV, permaneciendo el potencial zeta relativamente constante a partir de dosificaciones de 0,5 mg de polímero /g C_3S .

En la Figura 5.11.b se puede observar que la adición progresiva del aditivo SP1 sobre el C_3A en agua, produce una disminución del potencial zeta desde valores superiores a + 40 mV a valores cercanos a cero, alcanzando este valor a dosificaciones de 12 mg polímero SP1/g C_3A . La presencia de sulfatos, reduce drásticamente el potencial zeta inicial de la suspensión a valores cercanos a + 4 mV. La incorporación progresiva del aditivo SP1, produce cambios hacia valores cercanos a 0 mV a partir de dosificaciones próximas a 2-2,5 mg polímero SP1/g C_3A no hallándose diferencias significativas cuando la relación molar SO_4^{2-}/C_3A es de 0,6 o de 1.

5.3.2.2. Cementos con similar composición química
y mineralógica y diferente finura

La Tabla 5.9 muestra los valores de potencial zeta obtenidos para los cementos CEM I 42,5R y CEM I 52,5R. Se puede observar, que en ausencia de aditivos, el valor del potencial zeta determinado para ambos cementos es similar y ligeramente positivo.

Tabla 5.9. Potencial zeta de las suspensiones de CEM I 42,5R y CEM I 52,5R

	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R
Potencial zeta (mV)	+ 1,1 ± 0,4	+ 1,2 ± 0,4

El efecto de la adición de los aditivos basados en PCE sobre el potencial zeta se muestra en la Figura 5.12.

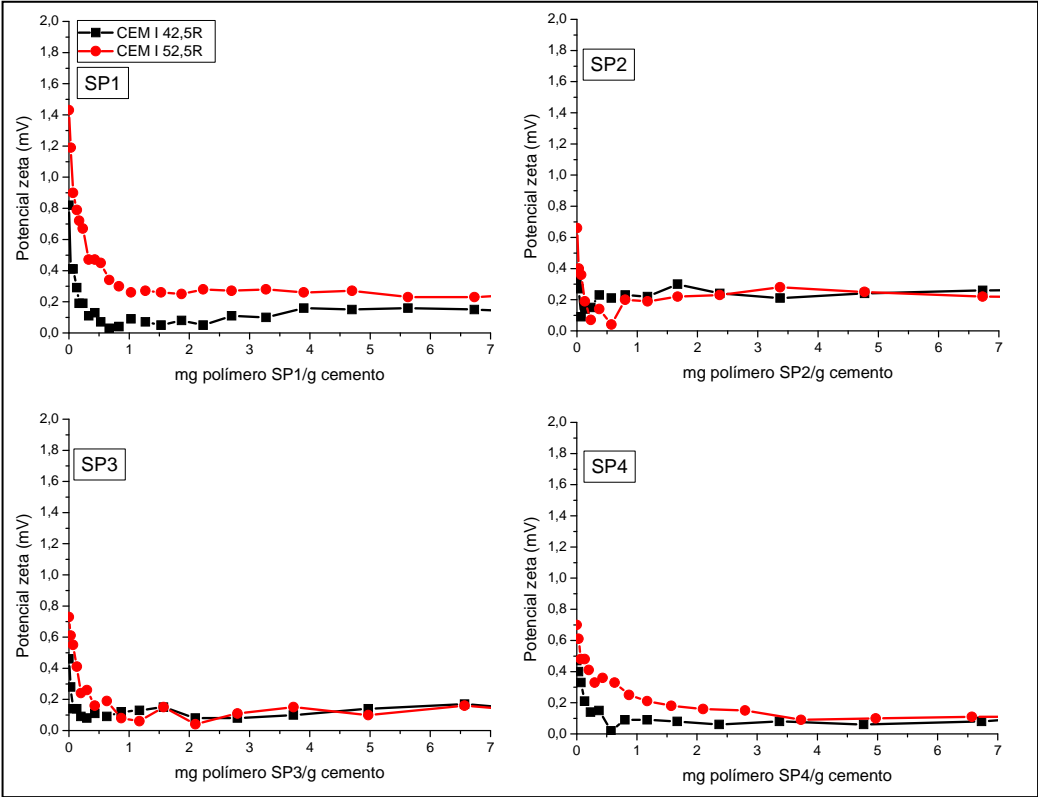


Figura 5.12. Variación del potencial zeta en CEM I 42,5R y CEM I 52,5R por la presencia de aditivos PCE

En la Figura 5.12 se puede observar que la adición progresiva de estos aditivos nuevamente conduce a valores cercanos a 0 mV. En general, a dosificaciones mayores de 0,5 mg de polímero /g de cemento, el potencial zeta permanece inalterado. Este efecto es similar independientemente del tipo de aditivo y cemento utilizado.

5.3.2.3. Cementos con diferente contenido en C₃A cristalino y sulfatos solubles

Los valores de potencial zeta de los cementos CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R se muestran en la Tabla 5.10. El intervalo de potencial zeta determinado en ausencia de aditivos es ligeramente positivo.

Tabla 5.10. Potencial zeta de las suspensiones de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R

	CEM I 52,5N/SR	BL I 52,5R
Potencial Zeta (mV)	+ 0,9 ± 0,3	+ 1,2 ± 0,5

La Figura 5.13 muestra la evolución del potencial zeta de los cementos CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R en comparación con el CEM I 42,5R. El efecto que se produce en todos los casos es la aproximación a valores cercanos a 0 mV y, por lo tanto el valor del potencial zeta es independiente del cemento o del aditivo empleado. A dosificaciones mayores de 0,5 mg polímero/g cemento, el potencial zeta permanece inalterado.

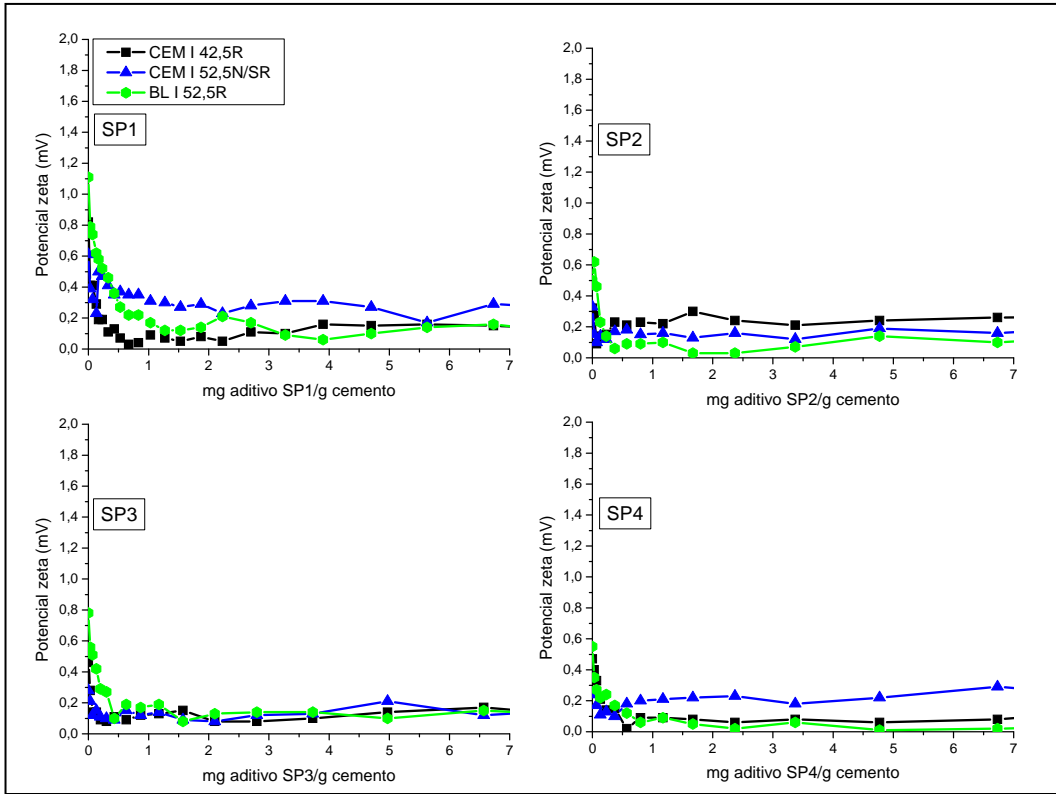


Figura 5.13. Variación del potencial zeta en CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R por la presencia de aditivos PCE

5.3.2.4. Cementos con diferentes adiciones minerales

Los valores de potencial zeta de los cementos CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R se muestran en la Tabla 5.11. El potencial zeta obtenido, en ausencia de aditivos, es nuevamente ligeramente positivo.

Tabla 5.11.- Potencial zeta de CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R

	CEM II/AV 42,5R	CEM II/BL 32,5R	CEM III/B 32,5R
Potencial Zeta (mV)	+ 1,3 ± 0,6	+ 1,3 ± 0,6	+ 1,4 ± 0,4

La Figura 5.14 muestra la tendencia hacia valores cercanos a 0 mV del potencial zeta como consecuencia de la adición de los aditivos basados en PCE. Al igual que en los cementos previamente estudiados, a dosificaciones mayores de 0,5 mg de polímero/g de cemento, el potencial zeta permanece inalterado. El cambio en el potencial zeta es independiente del tipo de cemento y tipo de aditivo utilizado.

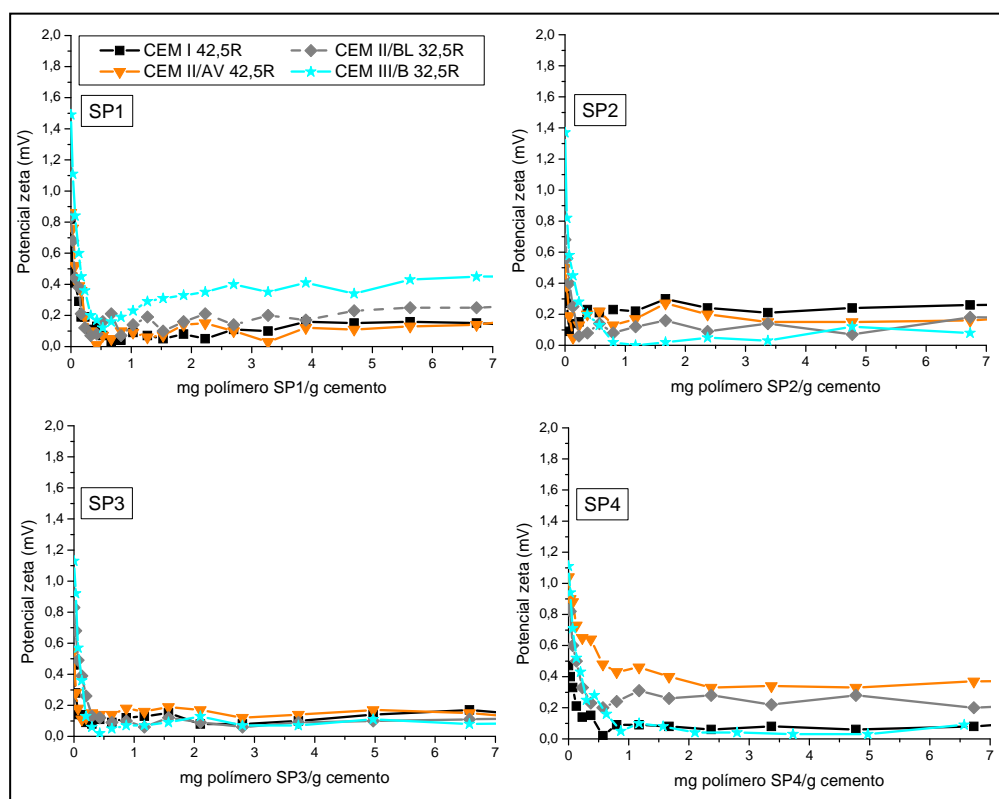


Figura 5.14. Variación del potencial zeta en CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R en presencia de aditivos PCE

5.3.2.5. Cementos con diferente composición mineralógica

Los valores de potencial zeta del cemento CAC se presentan en la Tabla 5.12. En este caso, se puede observar que el valor del potencial zeta obtenido en ausencia de aditivos es positivo y con un valor absoluto muy superior al obtenido para los otros siete cementos estudiados.

Tabla 5.12. Potencial zeta de la suspensión de CAC

	CAC
Potencial Zeta (mV)	+ 6,7 ± 0,3

En la Figura 5.15 se presenta la evolución del potencial zeta del CAC con la incorporación de los cuatro aditivos basados en PCE, tomando valores cercanos a 0 mV. En esta ocasión, el potencial zeta permanece inalterado a partir de dosificaciones mucho más altas, a partir de 6 mg de polímero/g de cemento, que en los otros siete cementos estudiados. El cambio en el potencial zeta es independiente del aditivo PCE utilizado.

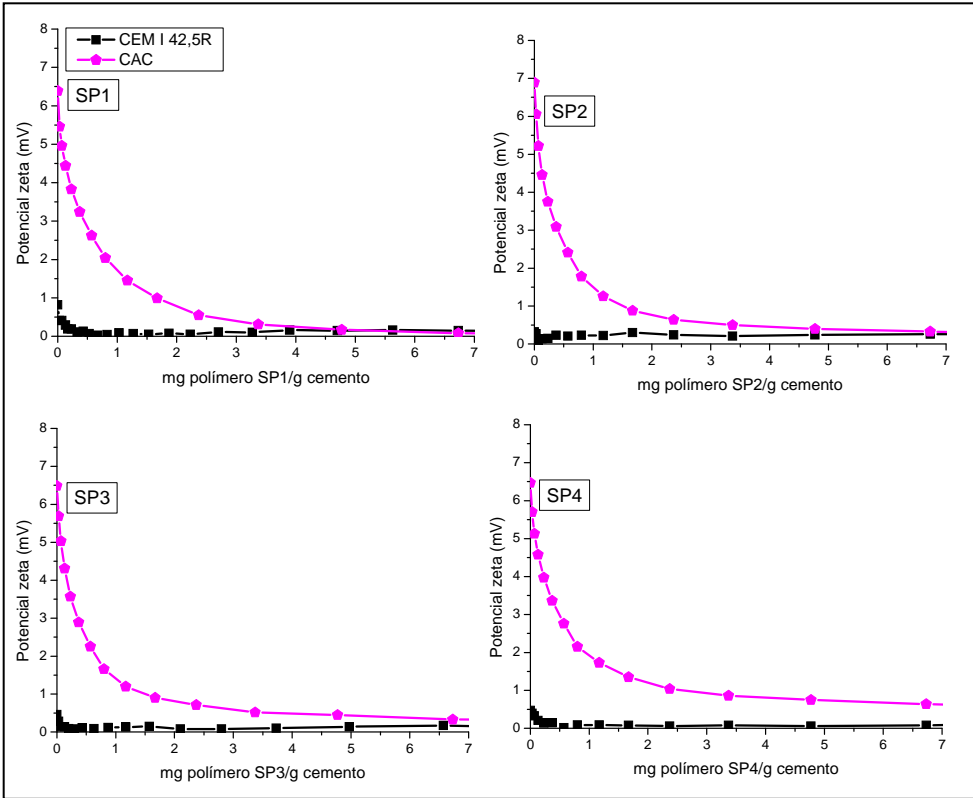


Figura 5.15. Variación del potencial zeta en CAC en presencia de aditivos PCE

5.3.2.6. Adiciones minerales

La Tabla 5.13 muestra los valores de potencial zeta de las tres adiciones minerales en agua y en fase acuosa de cemento. En agua, dicho potencial es positivo en el caso de las cenizas volantes, mientras que la escoria y la caliza presentan potenciales zeta negativos. En fase acuosa de cemento, todos los potenciales presentan valores negativos.

Tabla 5.13. Potencial zeta de las suspensiones de las adiciones minerales

	Ceniza volante	Escoria vítrea	Caliza
Potencial zeta (mV) en agua	$+ 1,8 \pm 0,1$	$- 2,6 \pm 0,3$	$- 8,5 \pm 0,1$
Potencial zeta (mV) en fase acuosa	$- 1,7 \pm 0,1$	$- 1,5 \pm 0,1$	$- 8,1 \pm 0,1$

La Figura 5.16 presenta la evolución del potencial zeta de las tres adiciones minerales en fase acuosa de cemento con la incorporación del aditivo SP1. En el caso de la ceniza volante y la escoria vítrea el potencial tiende a aproximarse a valores cercanos a 0 mV, manteniéndose este valor a partir de dosificaciones de 0,4 mg polímero SP1/g sólido. La caliza, sin embargo, se estabiliza en valores próximos a -3 mV y este valor se mantiene a partir de 4 mg SP1/g sólido.

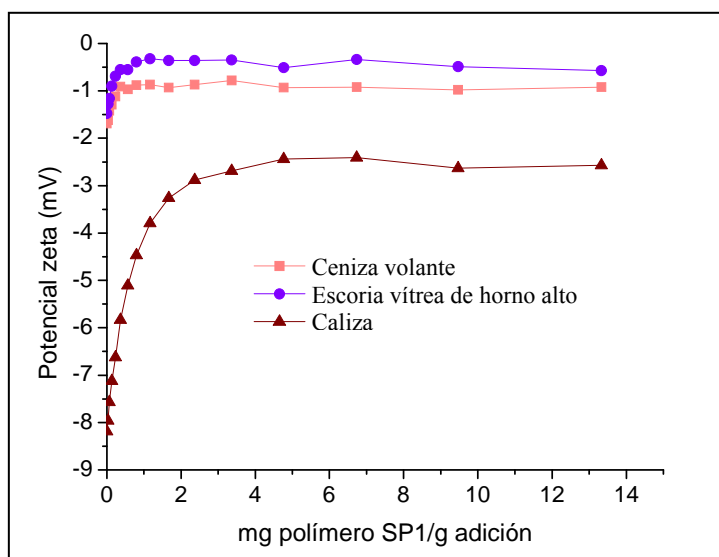


Figura 5.16. Variación del potencial zeta de las adiciones minerales en fase acuosa en presencia del aditivo SP1

5.3.3. Influencia de los aditivos PCE en la reología de las pastas de cemento

El estudio de la influencia de los diferentes aditivos basados en PCE sobre la reología de las pastas de cemento se realizó a partir de dos ensayos:

- Determinación de los parámetros reológicos (viscosidad plástica y esfuerzo umbral de cizalla) a través de un viscosímetro rotacional.
- Determinación de la fluidez de las pastas mediante el ensayo de *minislump*.

Previo a la determinación de los parámetros reológicos en pastas aditivadas, se determinó el comportamiento reológico de las pastas en ausencia de aditivos. En la Figura 5.17 se pueden observar los ciclos de histéresis de las diferentes pastas de cemento obtenidos en un viscosímetro rotacional, sin aditivo superplastificante. Para las pastas de los cementos CEM I 42,5R, CEM I 52,5R, BL I 52,5R, CEM II/BL 32,5R, CEM III/B 32,5R y CAC, la curva de incremento de la velocidad de cizalla presenta valores de esfuerzo umbral de cizalla ligeramente superiores a los de la curva de descenso, o prácticamente se superponen, lo que indica que las pastas están totalmente defloculadas. Este mismo comportamiento ha sido observado por otros autores (Tattersall, G.H.y Banfill, P.F.G. 1983, Fernández-Altable, V. y Casanova, I. 2006).

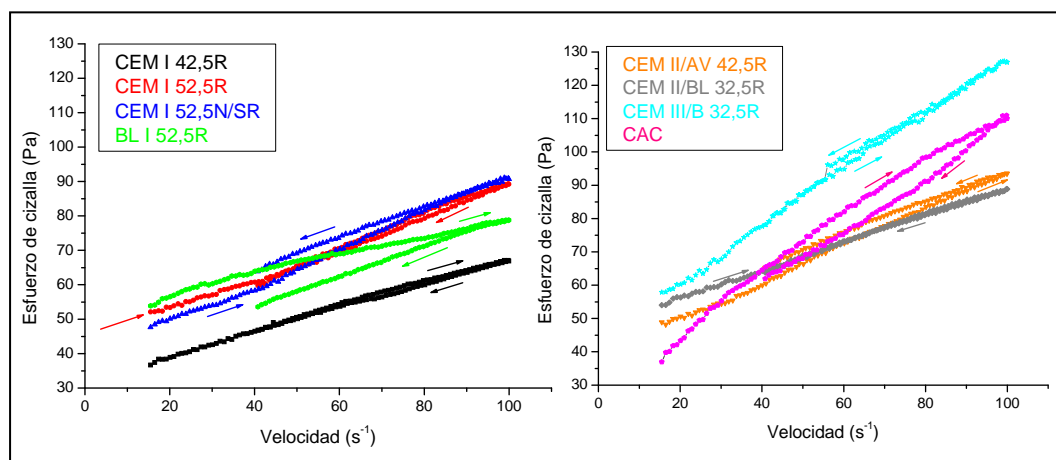


Figura 5.17. Ciclos de histéresis en las pastas de cemento sin aditivar.

Sin embargo, en las pastas de cemento tipo CEM I 52,5N/SR y CEM II/AV 42,5R, las curvas de descenso de velocidad presentan mayores valores de esfuerzo de cizalla que los valores de aumento de velocidad. Este comportamiento diferenciado indica que, o bien existe una interacción muy fuerte entre las partículas de la pasta, que vuelven a cohesionar tras ser sometidas a una cizalla, o bien que se están produciendo nuevas interacciones debidas probablemente a nuevas reacciones de hidratación. Sin embargo, con la incorporación de los aditivos, los valores de la curva de descenso de velocidad de todas las pastas, incluidas las de los cementos CEM 52,5N/SR y CEM II/AV 42,5R se superpusieron o adquirieron menores valores que las de incremento de la velocidad, indicando que las pastas estaban totalmente defloculadas.

En las ocho pastas de cemento sin aditivo, los valores de la curva de descenso de la velocidad se ajustan a una línea recta de acuerdo a la ecuación de Bingham [ecuación 5.3], cuya ordenada en el origen se asocia al esfuerzo de cizalla umbral (τ_0) y la pendiente a la viscosidad plástica de las pastas (μ).

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación [5.3]}$$

A través del estudio de los tres ciclos a los que fueron sometidas las distintas pastas de cemento, se comprobó que el efecto de cada ciclo y por lo tanto del tiempo, era el incremento de los valores de la viscosidad y el esfuerzo umbral de cizalla. Este incremento se producía, para cada cemento ensayado, siempre en la misma proporción de un ciclo al siguiente y para cada uno de los aditivos. Por ello, y para simplificar la presentación de resultados, se mostrarán únicamente los parámetros obtenidos al final del primer ciclo de cada ensayo.

5.3.3.1 Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura

5.3.3.1.1. Determinación de los parámetros reológicos

Las Figuras 5.18 y 5.19 muestran la evolución de los parámetros reológicos, viscosidad plástica y esfuerzo de cizalla umbral, respectivamente, de las pastas de cemento

CEM I 42,5R y CEM I 52,5R en presencia de los diferentes aditivos superplastificantes estudiados. La Tabla 5.14 muestra los valores de reducción del esfuerzo umbral de cizalla de las diferentes pastas en presencia de los cuatro aditivos basados en PCE y las dos dosificaciones empleadas.

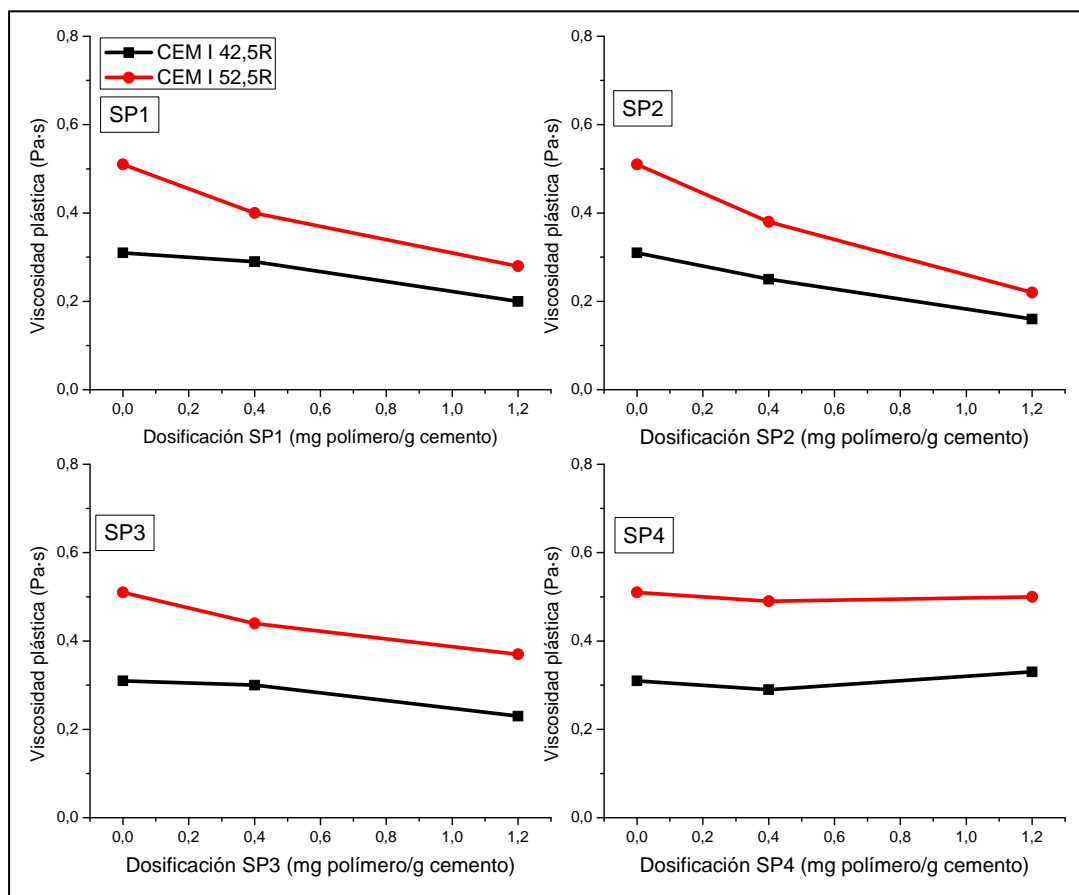


Figura 5.18. Evolución de la viscosidad plástica de las pastas de CEM I 42,5R y CEM I 52,5R y los cuatro aditivos PCE

La viscosidad plástica nos da idea del número y tamaño de los flóculos formados en las pastas de cemento (Tattersall, G.H. y Banfill, P.F.G. 1983). Una reducción de la viscosidad indicaría que hay menos flóculos o bien que éstos son de menor tamaño.

A través de los resultados obtenidos para el CEM I 42,5R se observa que los aditivos SP1, SP2 y SP3 reducen el valor de la viscosidad plástica (entre un 7 y un 48 %) y que

este efecto es mayor cuanto mayor es la dosificación de aditivo. Los tres aditivos parecen tener un efecto similar sobre la viscosidad de las distintas pastas de cemento y marcadamente superior al que muestra la incorporación del aditivo SP4. Con este aditivo, la viscosidad de las pastas no se ve modificada.

Con respecto al CEM I 52,5R los valores de viscosidad son más elevados que los observados en el CEM I 42,5R, pero la evolución de este parámetro reológico en presencia de los aditivos PCE es la misma que la observada para el cemento de referencia, aunque algo más acusada (reducción entre 20 y 50 % para SP1, SP2 y SP3).

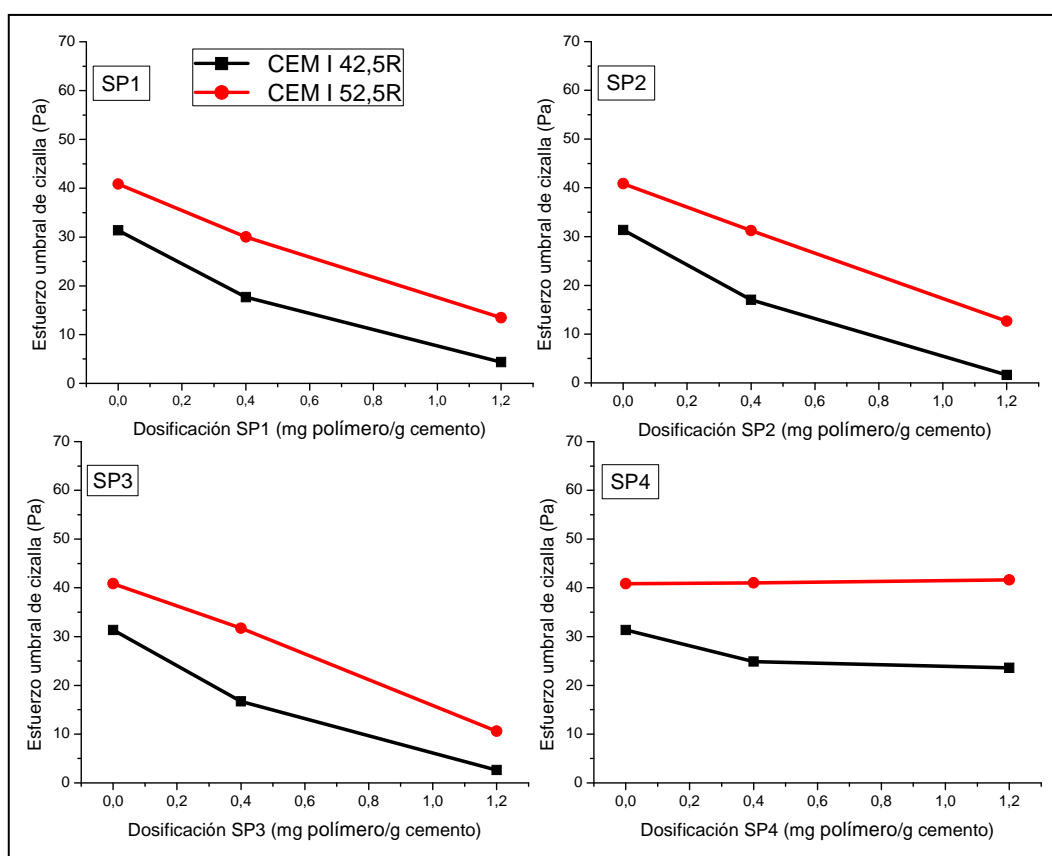


Figura 5.19. Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de CEM I 42,5R y CEM I 52,5R y los cuatro aditivos PCE

El esfuerzo umbral de cizalla nos proporciona información relativa a la interacción entre los flóculos formados en la pasta de cemento (Tattersall, G.H. y Banfill, P.F.G. 1983).

5. COMPATIBILIDAD ADITIVOS PCE-CEMENTOS

Una reducción en este valor en presencia de aditivos, con respecto al valor de la pasta sin aditivo, indicaría que la interacción entre los flóculos sería menor y, consecuentemente, la fluidez de la pasta sería mayor.

Tabla 5.14. Reducción de los valores del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de CEM I 42,5R y CEM I 52,5R en presencia de los aditivos PCE

CEM I 42,5R		
	0,4 mg polímero/g cemento	1,2 mg polímero/g cemento
SP1	43 %	86 %
SP2	45 %	95 %
SP3	47 %	92 %
SP4	21 %	25 %
CEM I 52,5R		
	0,4 mg polímero /g cemento	1,2 mg polímero /g cemento
SP1	26 %	67 %
SP2	23 %	74 %
SP3	22 %	74 %
SP4	0 %	0 %

Analizando las gráficas de la Figuras 5.19 y los datos de la Tabla 5.14 se observa, en primer lugar, que la presencia de los aditivos superplastificantes reduce significativamente el valor del esfuerzo de cizalla umbral, siendo dicha reducción más marcada cuanto mayor es la dosificación de aditivo.

A través de los resultados obtenidos para el CEM I 42,5R se observa que los aditivos SP1, SP2 y SP3 tienen un efecto similar sobre la fluidez de las distintas pastas de cemento y marcadamente superior al que muestra la incorporación del aditivo SP4.

La incorporación de los aditivos SP1, SP2 y SP3 en el CEM I 52,5R disminuye en menor proporción (entre un 20 y un 27 % menos para la dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento) el valor del esfuerzo umbral de cizalla que en el cemento de referencia. En ese cemento (CEM I 52,5R) el aditivo SP4 no modifica el esfuerzo umbral de cizalla a ninguna de las dosificaciones empleadas.

5.3.3.1.2. Determinación de la fluidez de las pastas

Los resultados del ensayo del *minislump* se presentan en la Figura. 5.20.

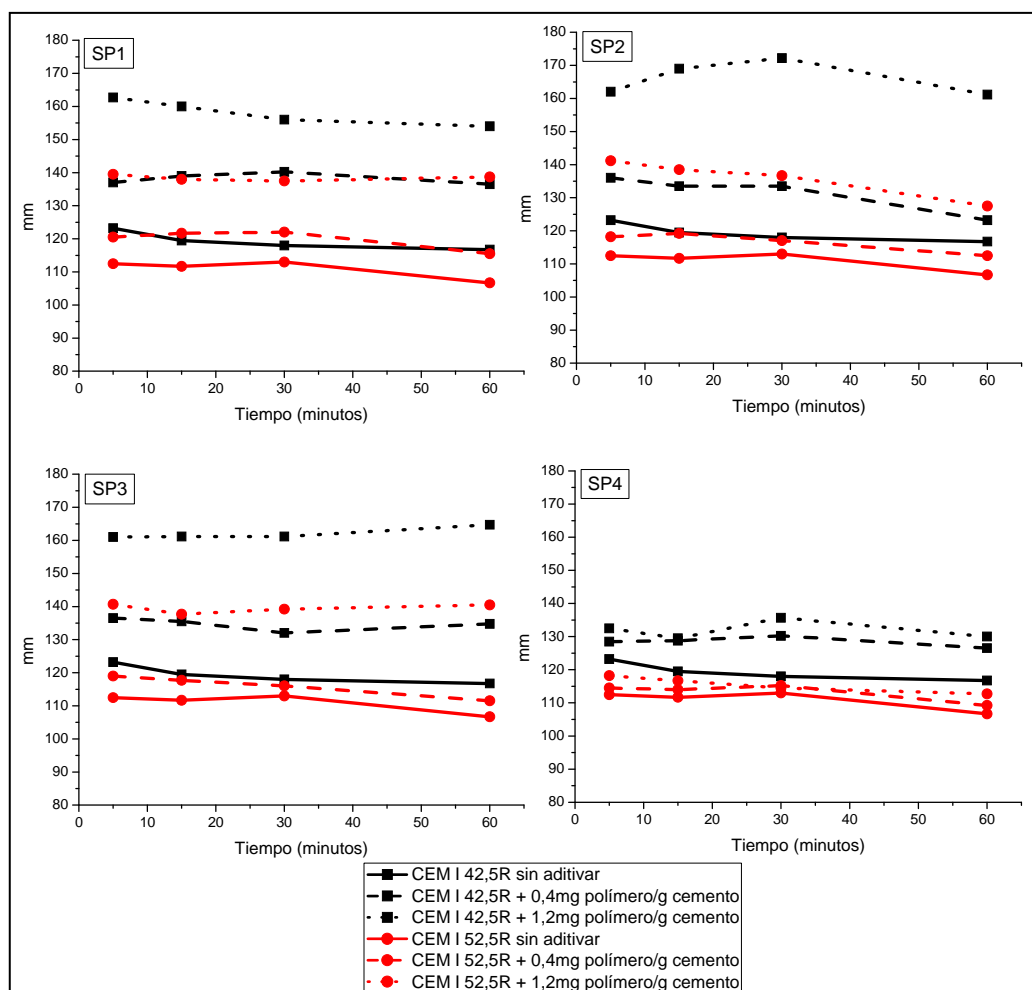


Figura 5.20. Valores del ensayo de *minislump* para pastas de CEM I 42,5R y CEM I 52,5R en presencia y ausencia de aditivos PCE

En primer lugar, y con respecto a la influencia de las diferencias estructurales de los aditivos, a partir de los resultados en el CEM I 42,5R, se puede observar que los aditivos SP1, SP2 y SP3 a dosificaciones de 0,4 mg polímero/g cemento inducen un mayor efecto fluidificante (incrementos del 11 % aproximadamente) que el aditivo SP4 (4 %), y este

efecto es mucho más marcado cuando la dosificación es de 1,2 mg polímero/g cemento (incrementos del 30 % para SP1, SP2 y SP3, frente al 7 % de SP4).

Con respecto a las diferencias entre ambos cementos, los datos muestran que al igual que en el CEM I 42,5R, en el CEM I 52,5R, el aditivo SP4 es el que induce el menor efecto fluidificante y las diferencias son, de nuevo, más acusadas en mayores dosificaciones. Por otra parte, el efecto fluidificante que los aditivos inducen en las pastas de CEM I 52,5R es mucho menos marcado que en el cemento de referencia (incrementos de la fluidez del 25 % con SP1, SP2 y SP3 a dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento).

Hay que destacar que en todas las pastas y a todas las dosificaciones de aditivos, la fluidez se mantuvo durante los 60 minutos del ensayo.

5.3.3.2. Cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles

5.3.3.2.1. Determinación de los parámetros reológicos

En las Figuras 5.21 y 5.22 se muestran los resultados obtenidos para la viscosidad plástica y esfuerzo de cizalla umbral respectivamente, de las pastas de cemento CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R en presencia de los diferentes aditivos PCE empleados. La Tabla 5.15 muestra los valores de reducción del esfuerzo umbral de cizalla de las diferentes pastas en presencia de los cuatro aditivos basados en PCE y en las dos dosificaciones empleadas.

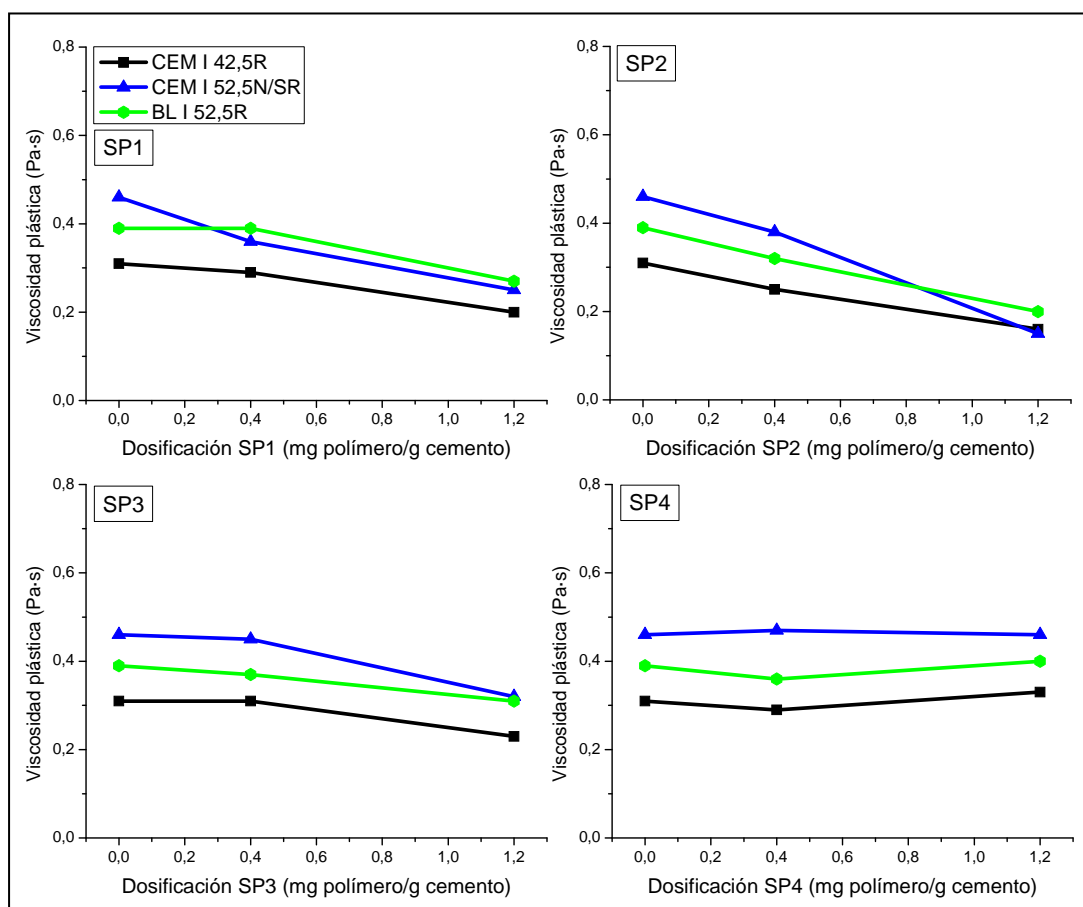


Figura 5.21. Evolución de la viscosidad plástica de las pastas de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R en comparación con CEM I 42,5R y con los cuatro aditivos PCE.

A través de los datos presentados en la Figura 5.21 se puede observar que los aditivos SP1, SP2 y SP3 ejercen un efecto de reducción de la viscosidad plástica de las pastas de cementos, mientras que el aditivo SP4 no modifica este parámetro reológico.

Con respecto a las diferencias entre cementos, el efecto de los aditivos sobre la viscosidad de las pastas, parece ser algo más acusado en el CEM I 52,5N/SR (reducciones de hasta el 68 % en presencia del aditivo SP2), que en el BL I 52,5R (reducción de hasta el 40 % en presencia de SP2).

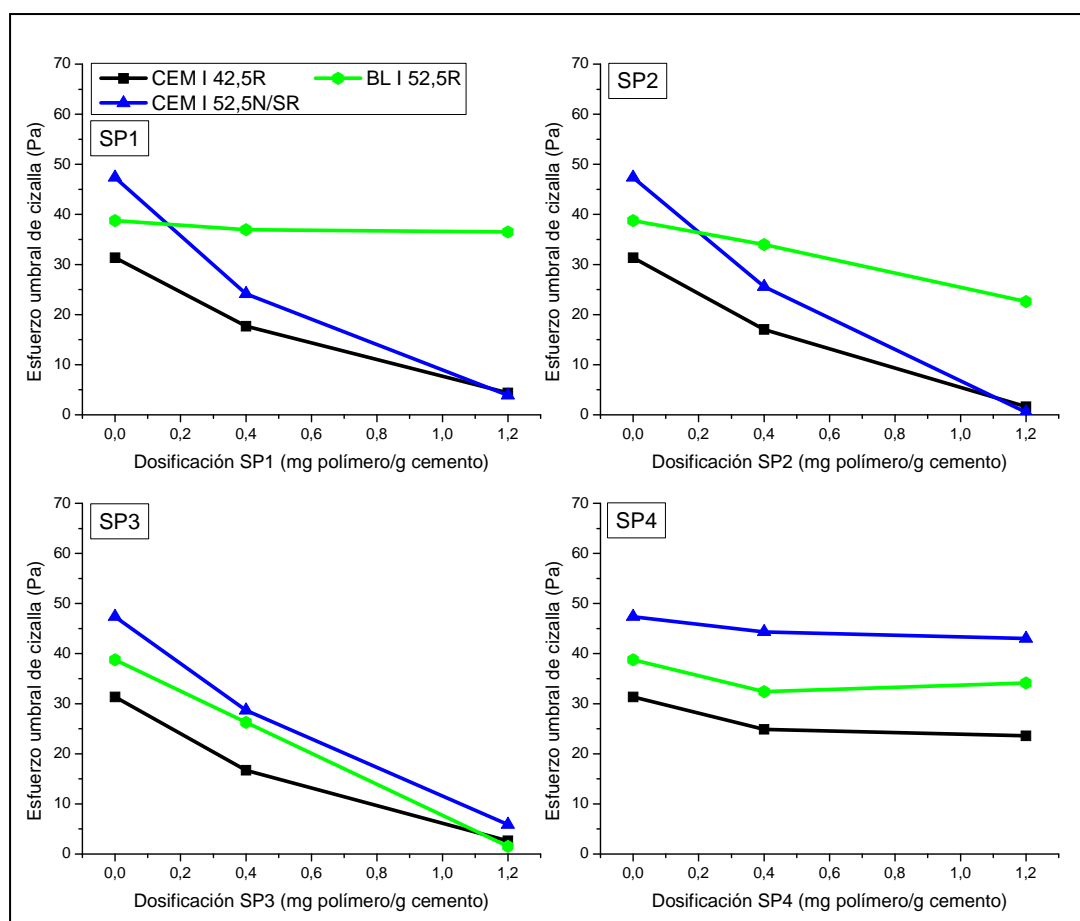


Figura 5.22. Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R en comparación con CEM I 42,5R y con los cuatro aditivos PCE

La Figura 5.22 y la Tabla 5.15 nos permiten destacar que en el CEM I 52,5N/SR el efecto de la incorporación de los aditivos sobre la reducción del esfuerzo umbral de cizalla es ligeramente superior para los aditivos SP1 y SP2 y similar para SP3 que en el CEM I 42,5R. El aditivo SP4 presenta de nuevo un comportamiento diferenciado con un escaso efecto sobre este parámetro reológico.

Tabla 5.15. Reducción de los valores del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R en presencia de aditivos PCE.

CEM I 52,5N/SR		
	0,4 mg polímero/g cemento	1,2 mg polímero/g cemento
SP1	49 %	92 %
SP2	46 %	100 %
SP3	41 %	92 %
SP4	6 %	8 %
BL I 52,5R		
	0,4 mg polímero/g cemento	1,2 mg polímero/g cemento
SP1	5 %	5 %
SP2	12 %	41 %
SP3	32 %	96 %
SP4	13 %	12 %

Por el contrario, en el cemento BL I 52,5R, a excepción del SP3, la presencia de los aditivos modifica de manera menos acusada el esfuerzo umbral de cizalla que en el cemento de referencia CEM I 42,5R.

5.3.3.2.2. Determinación de la fluidez de las pastas

Los resultados del ensayo de *minislump* obtenidos para el CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, en comparación con CEM I 42,5R se presentan en la Figura 5.23.

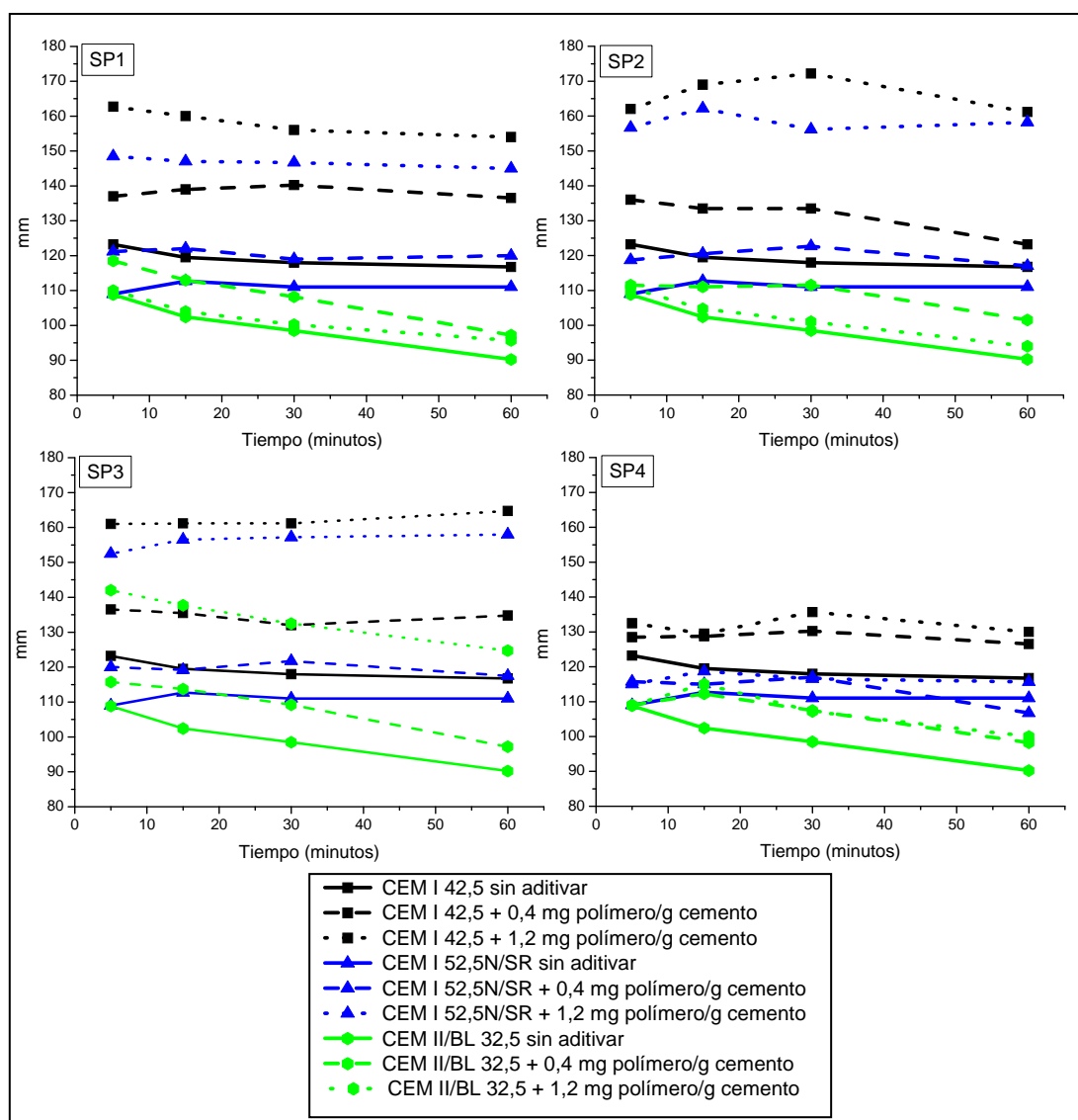


Figura 5.23. Valores del ensayo de *minislump* de las pastas de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R en presencia y ausencia de aditivos PCE

En primer lugar, se puede observar que, nuevamente, es el aditivo SP4 el que ejerce un menor efecto fluidificante en todos los casos. Además se observa que las pastas de CEM I 52,5N/SR, con un bajo contenido en C_3A cristalino (0,50 %) se comportan de manera similar al CEM I 42,5R, pero con un valores superiores de la fluidez con incorporación de un 1,2 mg polímero/g de aditivo para SP1, SP2 y SP3 (incrementos

de aproximadamente el 40 %). Con respecto al BL I 52,5R con un alto contenido en C_3A cristalino (7,70 %), a excepción del aditivo SP3 a dosificación de 1,2 mg polímero /g de aditivo (incremento de la fluidez del 30 %), los demás aditivos modifican en muy pequeña proporción la fluidez de las pastas, y el aditivo SP4 no produce modificación alguna en la fluidez de las mismas. En las pastas de CEM I 52,5N/SR se produjo un mantenimiento de la fluidez hasta los 60 minutos del ensayo, mientras que en las pastas de BL I 52,5R se produjo una ligera pérdida progresiva de la fluidez con el tiempo.

5.3.3.3. Cementos con diferentes adiciones minerales

5.3.3.3.1. Determinación de los parámetros reológicos

Los resultados obtenidos para la determinación de la viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de cemento CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R se muestran en las Figuras 5.24 y 5.25 respectivamente.

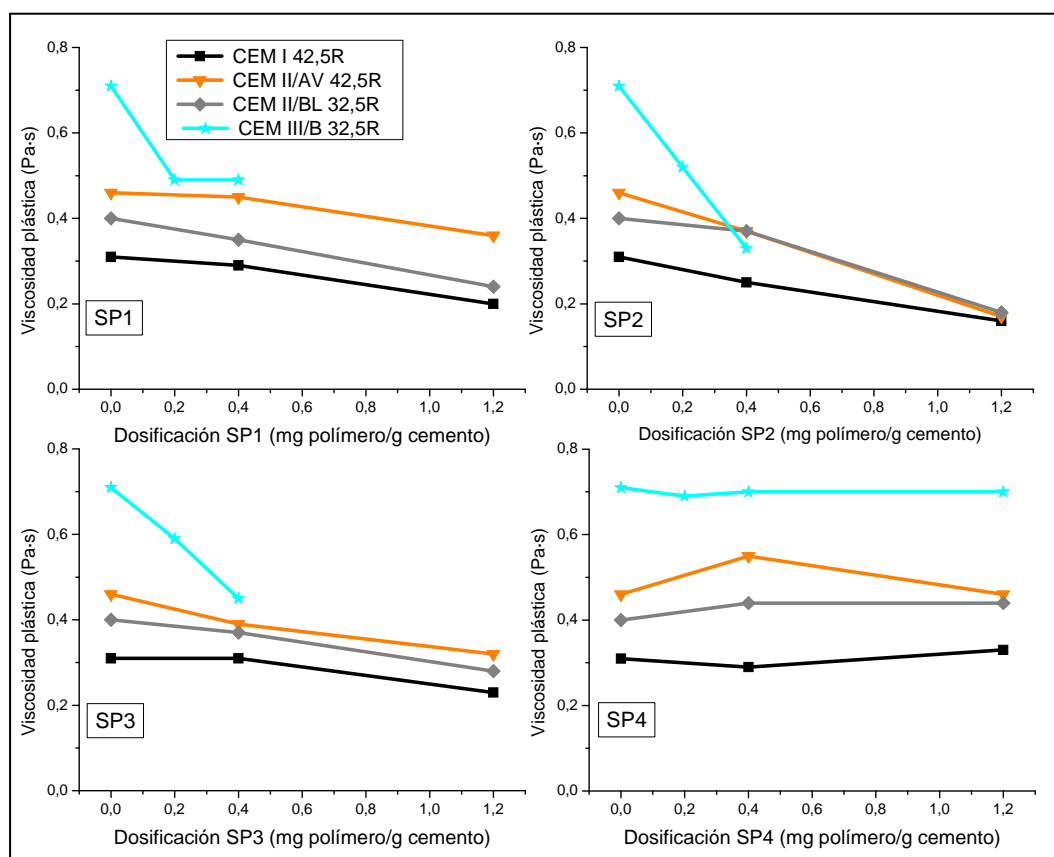


Figura 5.24. Evolución de la viscosidad plástica de las pastas de CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R en comparación con CEM I 42,5R y los cuatro aditivos PCE.

Como se puede observar en la Figura 5.24 para las pastas de CEM II/AV 42,5R y CEM II/BL 32,5R, es el aditivo SP2 en dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento, el que modifica de manera más significativa la viscosidad plástica (reducción del 63 y 55 % respectivamente). Sin embargo, en las pastas de CEM III/B 32,5R a excepción del aditivo SP4, todos los aditivos producen un descenso acusado de la viscosidad a concentraciones muy bajas de los aditivos (0,2 mg polímero/g cemento) (reducciones entre el 25 y el 30 %).

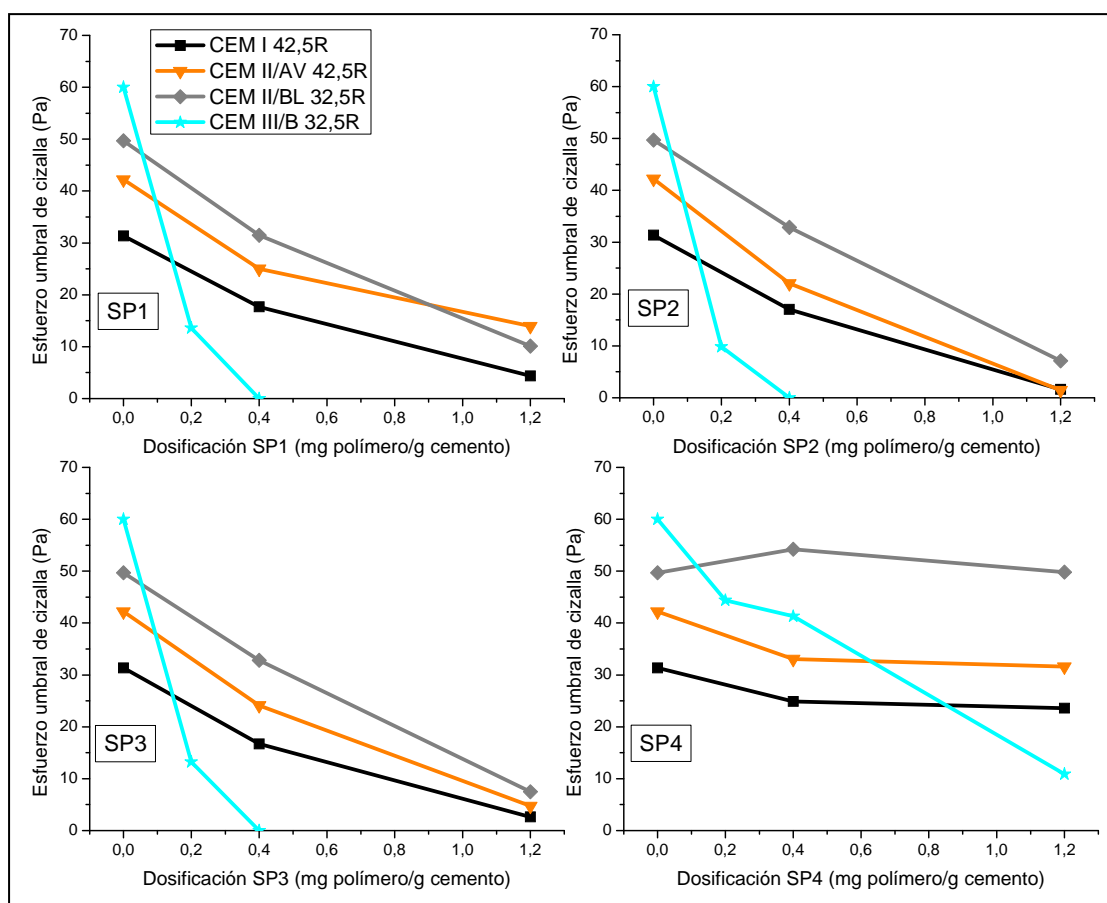


Figura 5.25. Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R en comparación con CEM I 42,5R y con los aditivos PCE.

La Tabla 5.16 muestra los valores de reducción del esfuerzo umbral de cizalla de las diferentes pastas en presencia de los aditivos utilizados.

Tabla 5.16. Reducción de los valores del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R en presencia de los aditivos PCE

CEM II/AV 42,5R		
	0,4 mg polímero/g cemento	1,2 mg polímero/g cemento
SP1	41 %	67 %
SP2	48 %	96 %
SP3	43 %	89 %
SP4	22 %	25 %
CEM II/BL 32,5R		
	0,4 mg polímero/g cemento	1,2 mg polímero/g cemento
SP1	37 %	79 %
SP2	34 %	86 %
SP3	34 %	85 %
SP4	0 %	0 %
CEM III/B 32,5R		
	0,2 mg polímero/g cemento	0,4 mg polímero/g cemento
SP1	77 %	100 %
SP2	83 %	100 %
SP3	78 %	100 %
SP4	26 %	31 %
	1,2 mg polímero/g cemento	
SP4	82 %	

En el caso del cemento CEM II/AV 42,5R, el aditivo SP2 en una dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento es el que más disminuye los valores del esfuerzo umbral de cizalla, llegando a una reducción de hasta el 96 % con respecto a las correspondientes pastas sin aditivo. Esta reducción es menor cuando el aditivo empleado es el SP3 y menor todavía cuando se utiliza el aditivo SP1. Por el contrario, el aditivo SP4 tan solo reduce un 25 % este parámetro reológico.

En pastas de CEM II/BL 32,5R la incorporación de los aditivos SP1, SP2 y SP3 induce una disminución del esfuerzo umbral de cizalla entre el 79 y el 85 %. Nuevamente, el aditivo SP4 muestra un comportamiento diferenciado, no ejerciendo ningún efecto sobre este parámetro reológico.

En las pastas de CEM III/B 32,5R, los aditivos SP1, SP2 y SP3 en dosificaciones de 0,2 mg polímero/g de cemento producen reducciones del esfuerzo umbral de cizalla de hasta el 78 y el 83 %; mientras que con dosificaciones de 0,4 mg polímero/g de cemento esa reducción es del 100 %. Dosificaciones superiores produjeron segregación de las pastas. La influencia del aditivo SP4 es máxima en el CEM III/B 32,5R, a dosificación de 1,2 mg polímero/g de cemento, originando una reducción de hasta el 82 % del esfuerzo de cizalla umbral.

5.3.3.3.2. Determinación de la fluidez de las pastas

Los resultados obtenidos para el ensayo de *minislump* de CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R se presentan en la Figura 5.27.

Las pastas de CEM III/B 32,5R presentaban segregación a dosificaciones de 1,2 mg polímero/g cemento para SP1, SP2 y SP3, y por lo tanto estos datos no aparecen recogidos en las gráficas. Además, dosificaciones de 0,4 mg polímero/g de cemento de estos mismos aditivos, presentaban aumentos de la fluidez muy elevados, por lo que en estas pastas de cemento se ensayó además una dosificación menor: 0,2 mg polímero/g cemento.

Los resultados indican que las pastas de cemento con adición de ceniza CEM II/AV 42,5R y con adición de caliza CEM II/BL 32,5R se comportan de manera similar a las pastas de CEM I 42,5R. En ambos casos, es nuevamente el aditivo SP4 el que ejerce un menor efecto fluidificante.

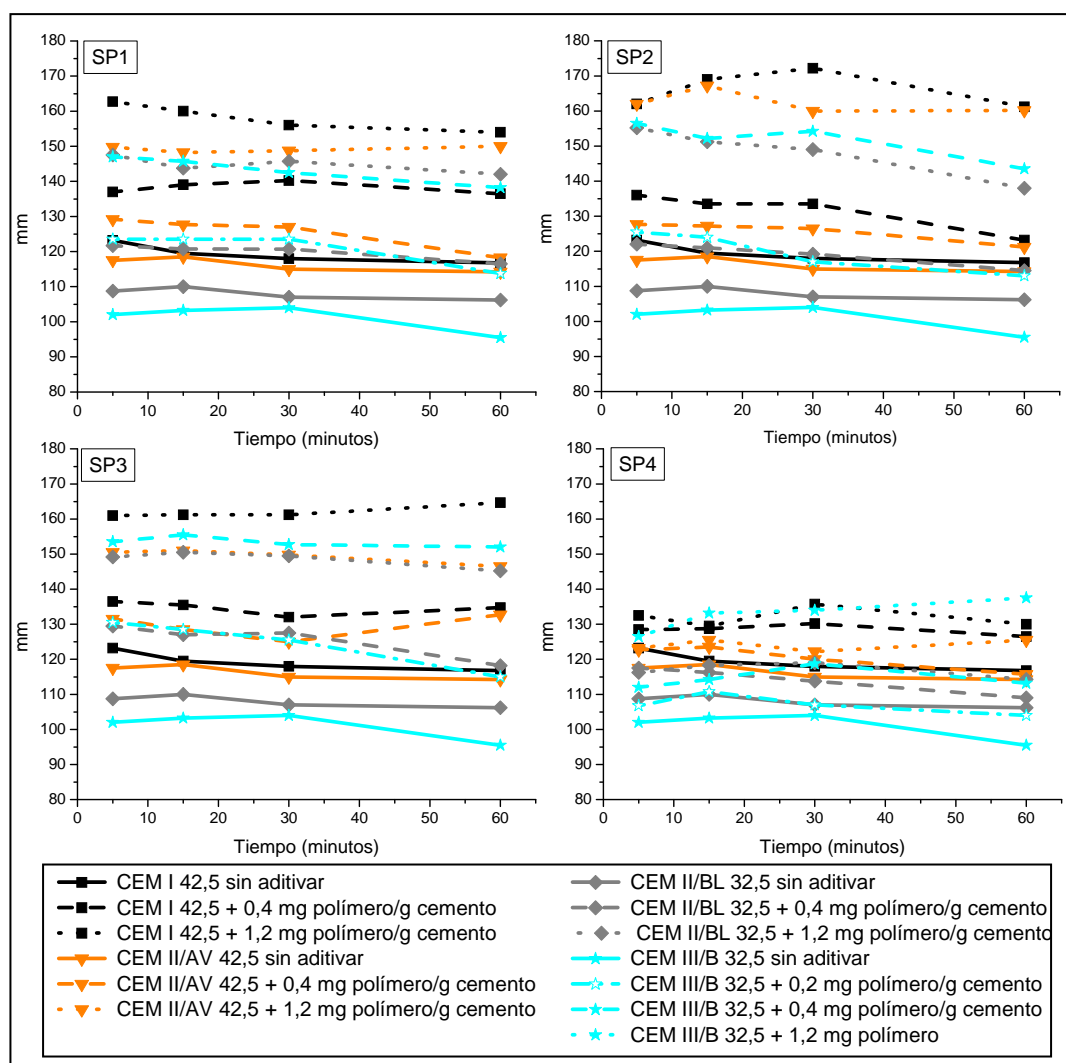


Figura 5.27. Valores del ensayo de *minislump* de las pastas de CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R en presencia y ausencia de aditivos PCE

Un comportamiento muy diferenciado se observa en las pastas de CEM/IIIB 32,5R con adición de escoria vítrea de horno alto, donde ya, dosificaciones del 0,2 mg polímero/g cemento de SP1, SP2 y SP3 producen un aumento significativo de la fluidez ($\approx 24\%$), y dosificaciones de 0,4 mg polímero/g cemento producen incrementos de la fluidez ($\approx 50\%$) comparables a los de dosificaciones mayores en las pastas de CEM II/AV 42,5R y CEM II/BL 32,5R. En este caso, el incremento de la fluidez que induce el aditivo SP4 es significativo (24 % para dosificación de

1,2 mg polímero/g cemento). En todas las pastas se produjo un mantenimiento de la fluidez durante todo el tiempo del ensayo.

5.3.3.4. Cementos con diferente composición mineralógica

5.3.3.4.1. Determinación de los parámetros reológicos

Las Figuras 5.28 y 5.29 muestran, respectivamente, los resultados obtenidos para la determinación de la viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de cemento CAC en comparación con CEM I 42,5R. La Tabla 5.17 muestra los valores de reducción del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas en presencia de los aditivos superplastificantes utilizados.

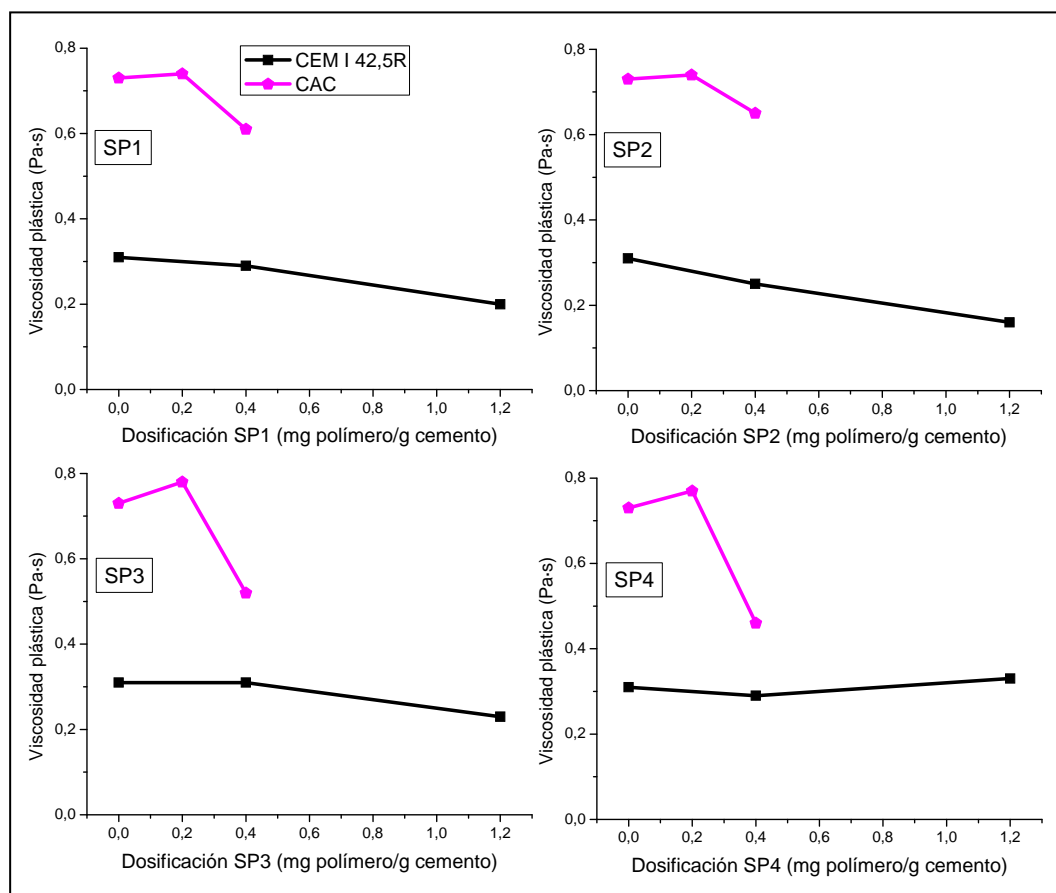


Figura 5.28. Evolución de la viscosidad plástica de las pastas de CAC en comparación con CEM I 42,5R y con los cuatro aditivos PCE

5. COMPATIBILIDAD ADITIVOS PCE-CEMENTOS

La presencia de aditivos en las pastas de CAC produjo segregación de las mismas a dosificaciones de 1,2 mg polímero/g aditivo, por lo que estos valores no están presentes en las gráficas. Sin embargo, se ensayaron dosificaciones de 0,2 mg polímero/g cemento al igual que en el CEM III/B 32,5R.

Los resultados muestran que dosificaciones de 0,2 mg polímero/g cemento no modifican la viscosidad plástica de las pastas. Dosificaciones de 0,4 mg polímero/g cemento, reducen de manera muy significativa este parámetro reológico, en especial en presencia de SP3 (reducción del 28 %) e incluso del aditivo SP4 (reducción del 36 %).

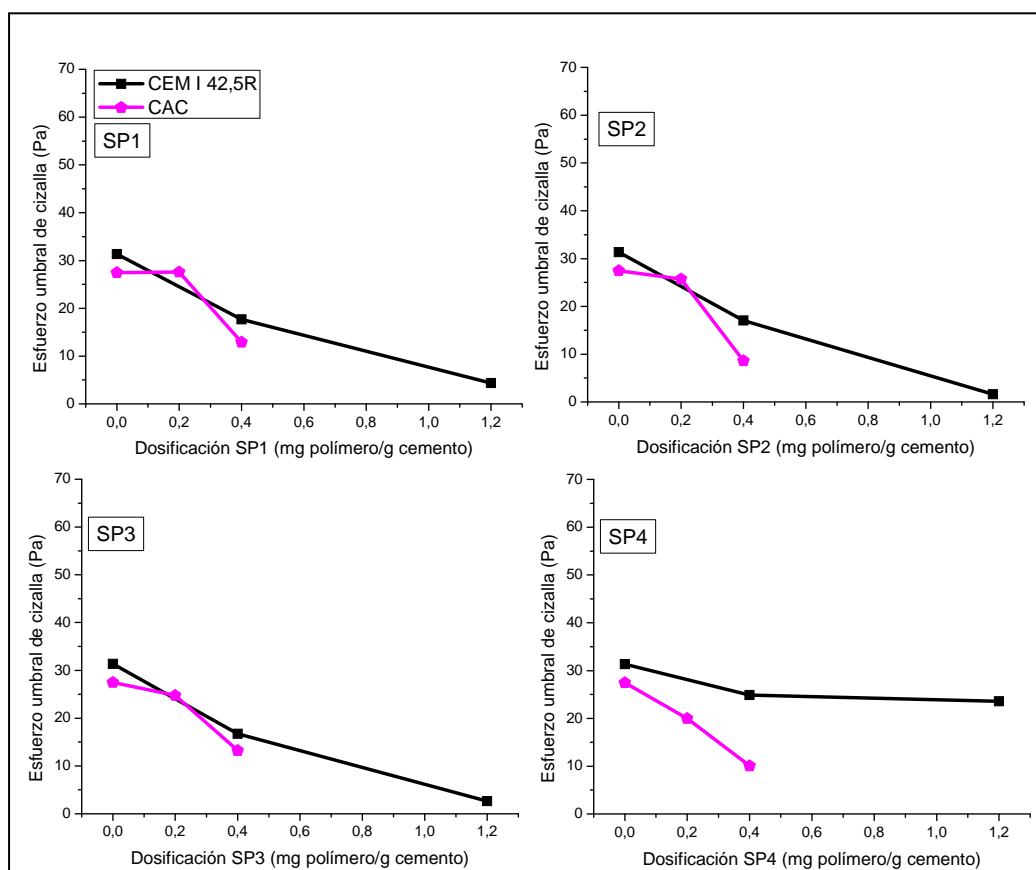


Figura 5.29. Evolución del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de CAC en comparación con CEM I 42,5R y con los cuatro aditivos PCE

Tabla 5.17. Reducción de los valores del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas de CAC aditivadas con respecto a las correspondientes pastas sin aditivar

CAC		
	0,2 mg polímero/g cemento	0,4 mg polímero/g cemento
SP1	0 %	53 %
SP2	6 %	68 %
SP3	0 %.	52 %
SP4	42 %	63 %

En pastas de CAC la presencia de los aditivos a dosificaciones de 0,2 mg polímero/g cemento no reduce el valor del esfuerzo de cizalla, a excepción del aditivo SP4 que induce un descenso de este parámetro reológico del 42 %, valor muy superior al conseguido a mayores dosificaciones para el CEM I 42,5R y los otros seis cementos estudiados.

En dosificaciones de 0,4 mg polímero/g cemento los valores de reducción son significativamente superiores a los obtenidos a la misma dosificación en el CEM I 42,5R.

5.3.3.4.2. Determinación de la fluidez de las pastas

Los resultados del ensayo de *minislump* para el CAC se presentan en la Figura 5.30.

Al igual que en los ensayos en el viscosímetro rotacional, la presencia de aditivos en las pastas de CAC produjo segregación de las mismas a dosificaciones de 1,2 mg polímero/g cemento, por lo que estos valores no han sido considerados.

Se observa que dosificaciones de 0,4 mg polímero/g cemento de todos los aditivos, incluido el SP4 producen un elevado aumento de la fluidez (64-88 %), aunque ésta se pierde rápidamente con el tiempo. Hay que destacar además que es el aditivo SP4 el que produce en este caso un aumento más significativo de la fluidez (88 %).

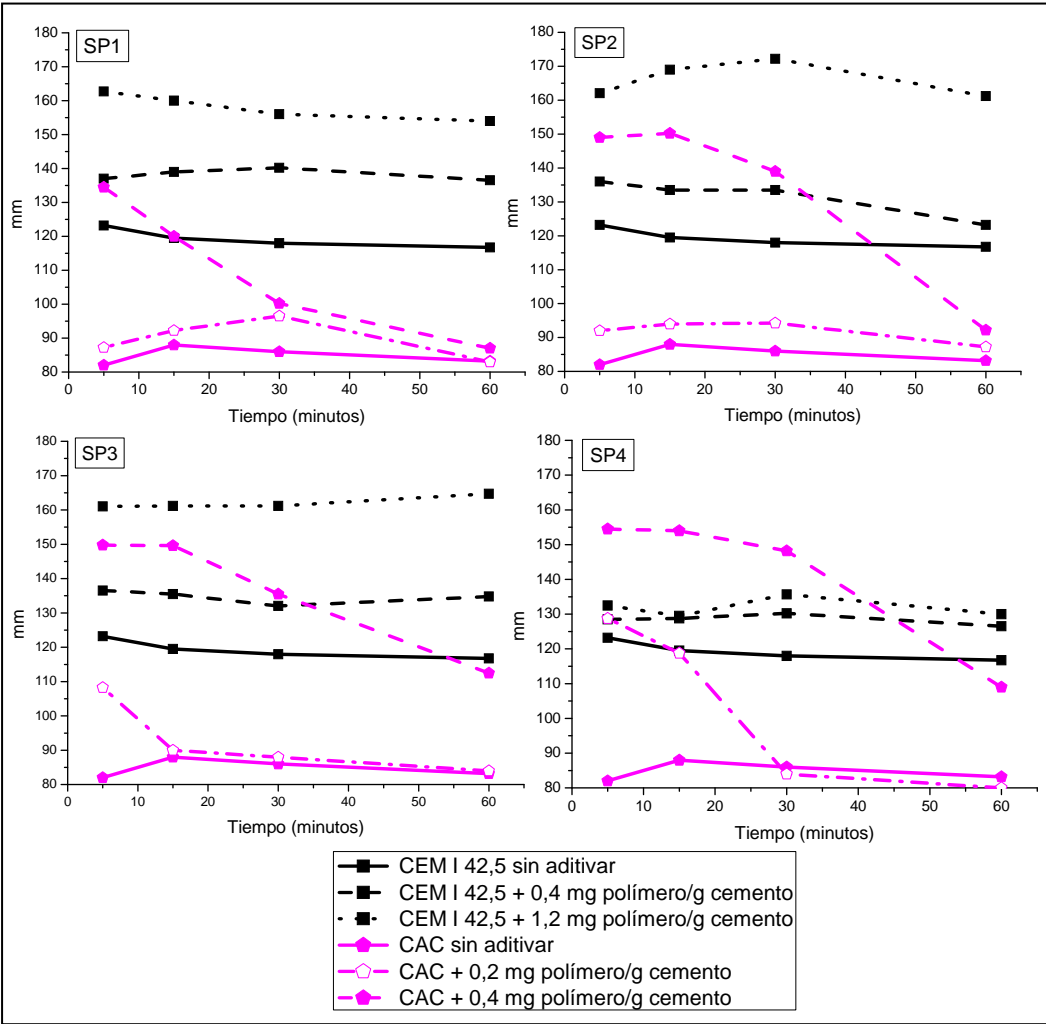


Figura 5.30. Valores del ensayo de *minislump* de las pastas de CAC en comparación con CEM I 42,5R en presencia y ausencia de aditivos PCE

5.4 DISCUSIÓN

La interpretación de los resultados presentados en este capítulo se va a realizar en primer lugar con respecto a la influencia de la estructura de los aditivos, utilizando el CEM I 42,5R como cemento de referencia y en segundo lugar siguiendo el criterio de las diferencias inherentes a los ocho cementos utilizados (diferente finura, contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles, presencia de adiciones minerales y diferente composición mineralógica).

5.4.1. Influencia de la estructura de los aditivos en la compatibilidad entre aditivos PCE y pastas de cemento

Los resultados obtenidos para los ensayos realizados sobre las pastas de CEM I 42,5R, nos permiten evaluar la influencia de la estructura de los aditivos en la adsorción de las pastas de cemento y consecuentemente sobre sus propiedades reológicas.

De acuerdo a las isothermas de adsorción sobre el CEM I 42,5R, presentadas en la Figura 5.8, el grado de adsorción de todos los aditivos, aumenta con la dosificación llegando hasta un *plateau value* (Perche, F. 2004; Yoshioka, K. *et al.* 2002).

Se observa además que el grado de adsorción de los aditivos en pastas de CEM I 42,5R sigue la siguiente secuencia $SP1 > SP2 > SP3 > SP4$ lo que confirma, que cuanto mayor es el contenido de grupos carboxilatos (GC) en el aditivo (ver Tabla 4.19) mayor es la adsorción que presenta. Esto se debe a que la adsorción de los aditivos sobre las partículas de cemento, se produce a través de los grupos carboxilatos (Uchikawa, H. *et al.* 1995; Yamada, K. *et al.* 2000), y dado que SP1 es el aditivo que mayor porcentaje de grupos GC contiene (32,8 %) es por lo tanto el que más se adsorbe (Ferrari, G. *et al.* 2000). Hay que destacar, la baja adsorción que presenta el aditivo SP4 que se debe principalmente a dos factores (Platel, D. 2005):

- a) Bajo contenido en grupos carboxilatos.
- b) Largas cadenas laterales de éteres que pueden enmascarar a los grupos carboxilatos e impedir la adsorción.

Con respecto a la influencia del peso molecular de los aditivos en su adsorción diversos autores (Ferrari, G. *et al.* 2000; Magarotto, R. *et al.* 2003a) indican que cuanto mayor es el peso molecular del aditivo PCE, mayor es su adsorción. Sin embargo, en el presente estudio, los resultados obtenidos no coinciden con los de la bibliografía, ya que al aumentar el peso molecular de los PCE, disminuye la adsorción.

Los resultados de potencial zeta que se observan en la Figura 5.12, muestran que los cuatro aditivos estudiados inducen un efecto similar en el potencial zeta de las pastas de cemento CEM I 42,5R.

En ausencia de aditivos, el valor del potencial zeta de las suspensiones del cemento CEM I 42,5R es de + 1,1 mV. La presencia de los aditivos PCE, en pastas de CEM I 42,5R conduce a valores de potencia zeta próximos a cero, lo que indica que la contribución electrostatica al mecanismo de dispersión entre partículas de cemento es casi despreciable, confirmando que el mecanismo estérico es el que predomina (Uchikawa, H. *et al.* 1997; Houst, Y.F *et al.* 2008, Palacios, M. *et al.* 2009a). No se observa, sin embargo, influencia de la estructura molecular de los aditivos en el efecto inducido en la variación del potencial zeta de la suspensión de CEM I 42,5R.

El comportamiento reológico de CEM I 42,5R se ve afectado por la incorporación de los aditivos PCE, que disminuyen la viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalla, dependiendo estos efectos fundamentalmente de la dosificación y estructura de los aditivos.

La disminución de la viscosidad plástica ejercida por los aditivos SP1, SP2 y SP3, indicaría la reducción de la cantidad o el tamaño de los flóculos de las pastas de cemento, siendo esta reducción mayor cuando la dosificación de aditivo es de 1,2 mg polímero/g cemento (ver Figura 5.18). Estos resultados concuerdan con estudios previos de la bibliografía (Banfill, P.F.G. 2003; Puertas, F. *et al.* 2005; Fernández Altable, V. y Casanova, I. 2006).

El aditivo SP4, sin embargo, apenas modifica la viscosidad plástica del CEM I 42,5R. Esto se debe principalmente a que este aditivo se adsorbe menos sobre las partículas de cemento (Ver Figura 5.6 y Tabla 5.3). Winnefeld *et al.* (Winnefeld, F. *et al.* 2007)

obtuvieron, con diferentes PCE de síntesis, similares resultados, demostrando que aquellos aditivos con mayor longitud de cadenas laterales y menor densidad de carga, tenían menor efecto de reducción sobre la viscosidad plástica.

En los resultados obtenidos para el esfuerzo umbral de cizalla, se observa que, cuanto mayor es la dosificación de aditivo, mayor es la reducción del esfuerzo umbral de cizalla, estando estos resultados de acuerdo a lo observado en la bibliografía (Asaga, K. y Roy, D.M. 1980; Puertas, F. *et al.* 2005; Winnefeld, F. *et al.* 2007; Zingg, A. *et al.* 2009).

Las pastas que contienen los aditivos SP1, SP2 y SP3 presentan los descensos del esfuerzo umbral de cizalla más acusados (Figura 5.18 y Tabla 5.13), especialmente con dosificaciones de 1,2 mg polímero/g cemento, lo que está indicando, que se está produciendo un incremento en la fluidez de la pasta. Sin embargo, las pastas aditivadas con el aditivo SP4 tienen un comportamiento diferenciado con todas las dosificaciones, con un escaso efecto sobre el esfuerzo umbral de cizalla. Según la bibliografía (Sugiyama, T, *et al.* 2003; Perche, F. 2004), cuanto mayor es el contenido de grupos éteres, mayor es la reducción observada en el esfuerzo umbral de cizalla. Sin embargo, el aditivo SP4 aun siendo el aditivo que mayor porcentaje de grupos éteres contiene (82,6 %), no ejerce el efecto estérico adecuado. Esta diferencia en el comportamiento de los aditivos está justificada por su relación entre el porcentaje de grupos carboxilatos y grupos éteres (GC/GE). En el caso del aditivo SP4, esta relación es muy pequeña (0,057), lo que significa o bien que no hay suficientes grupos carboxilatos para adsorberse adecuadamente sobre las partículas de cemento, o bien que las cadenas laterales de éteres son demasiado largas y no se disponen de la manera adecuada para ejercer el efecto estérico deseado.

Con el objeto de profundizar en la influencia de la estructura de los aditivos en el comportamiento reológico de las pastas, en la Figura 5.31 se ha representado la relación entre los valores de adsorción de cada aditivo en las diferentes dosificaciones utilizadas en los ensayos reológicos y el valor normalizado del esfuerzo umbral de cizalla para cada aditivo en esa dosificación, que representa la reducción de este parámetro reológico con respecto a las pastas sin aditivo.

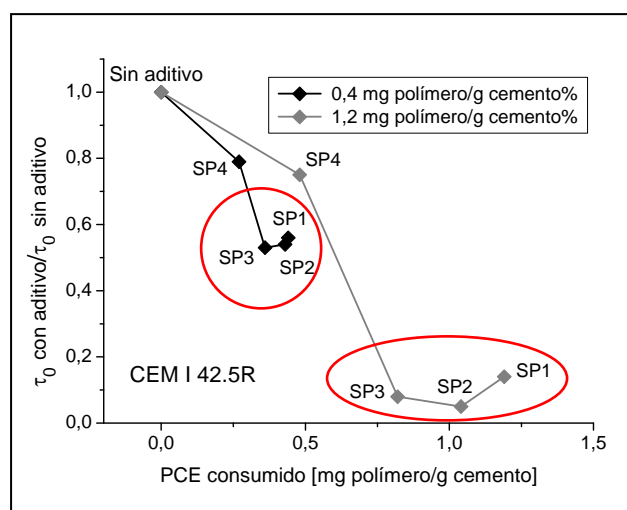


Figura 5.31. Valores de aditivo consumido para el cemento CEM I 42,5R y cada PCE frente al esfuerzo umbral de cizalla normalizado

Como se puede observar en la Figura 5.31, cuando la dosificación de aditivo incorporada es de 0,4 mg polímero/g de cemento, las diferencias entre los aditivos SP1, SP2 y SP3 son pequeñas, tanto en efecto fluidificante inducido, como en cantidades consumidas, con valores alrededor de 0,4 mg polímero/g cemento (consumiéndose la práctica totalidad del aditivo incorporado). Por lo tanto, a estas dosificaciones, correspondientes a la región lineal de las isothermas de adsorción (ver Tabla 5.3), las diferencias estructurales de los aditivos no son determinantes en el comportamiento reológico.

Sin embargo, la incorporación de 0,4 mg polímero/g de cemento de SP4 a pesar de tener las largas cadenas de éteres, induce una reducción del esfuerzo umbral de cizalla claramente menor debido a su menor adsorción.

A dosificaciones de 1,2 mg polímero/g cemento las diferencias estructurales entre los aditivos son más determinantes en las propiedades reológicas de las pastas de cemento. A pesar de ser SP1 y SP2 los aditivos con mayores valores de adsorción, es SP3 el aditivo más eficaz, puesto que a menores valores de adsorción, alcanza en general una mayor reducción del esfuerzo umbral. Esto se debe, a su proporción de cadenas laterales de

grupos éteres (GE) (78,2 %) que al ser más largas, ejercen un mayor efecto estérico sobre las partículas de cemento. A este respecto, Ohta *et al.* (Ohta, A. *et al.* 1997) ya indicaron que cuanto mayor sean las cadenas laterales de poliéteres, responsables del efecto estérico, mayor dispersión obtendremos en la mezcla.

En la dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento, se puede observar de nuevo, que la influencia del aditivo SP4 está muy determinada por su baja adsorción debido al reducido porcentaje de sus grupos carboxilatos (4,7 %), y, probablemente, la longitud de las cadenas laterales de éteres es excesivamente larga (82,6 %), impidiendo que se dispongan de la manera adecuada para ejercer el efecto estérico adecuado. Por lo tanto, la relación GC/GE del aditivo SP4 (0,057) (ver Tabla 4.19) es determinante en el escaso efecto fluidificante que induce.

Por lo tanto, se puede concluir que existe un compromiso entre el contenido de grupos carboxilatos responsables de la adsorción (GC) y el contenido en grupos éteres, responsables del efecto estérico (GE), y que en los aditivos empleados en esta Tesis Doctoral, la relación óptima se encuentra entre 0,1 y 0,2 (GC/GE) que corresponde a los aditivos SP2 y SP3. Resultados previos de Platel (Platel, D. 2005) indicaban también la necesidad de una relación de compromiso en la que si el porcentaje de cadenas laterales superaba el 64 %, los aditivos no se adsorbían sobre la partícula de cemento. En este estudio sin embargo, el aditivo SP3 con un 78 % de grupos éteres (Tabla 4.19), presenta adsorción sobre las partículas de cemento.

Por último, los resultados obtenidos en el ensayo de *minislump*, permiten obtener información sobre la fluidez de una pasta de cemento a lo largo del tiempo de ensayo. Se puede observar en primer lugar, que cuanto mayor es la dosificación del aditivo, mayor es la fluidez que induce y que para todos los aditivos y todas las dosificaciones, se mantiene la fluidez a lo largo del tiempo de ensayo (60 minutos). En general, los resultados de *minislump* y de esfuerzo de cizalla umbral coinciden en que los aditivos SP1, SP2 y SP3, son los que ejercen el mayor incremento de la fluidez sobre todas las pastas de cemento con respecto al inducido por el aditivo SP4.

5.4.2. Compatibilidad entre aditivos PCE y cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura

En este apartado se analizan los resultados obtenidos de adsorción, potencial zeta, y propiedades reológicas para los cementos CEM I 42,5R y CEM I 52,5R.

Los resultados obtenidos para las isothermas de adsorción en pastas de CEM I 52,5R (Figura 5.6 y Tabla 5.3) muestran, que al igual que en CEM I 42,5R es el aditivo SP1 el que presenta una mayor adsorción, seguido de SP2, SP3 y una significativa reducción de la adsorción para SP4. Las razones de este comportamiento diferenciado son las mismas que las expuestas para el CEM I 42,5R (ver apartado 5.4.1).

El CEM I 52,5R presenta valores de adsorción más elevados, para todos los aditivos, con respecto al CEM I 42,5R. Esta mayor adsorción se debe a que este cemento presenta una mayor finura. De hecho, la superficie específica Blaine del CEM I 52,5R ($481,5 \text{ m}^2/\text{kg}$) es significativamente superior a la del CEM I 42,5R ($386,7 \text{ m}^2/\text{kg}$) (Tabla 4.7). En este sentido, el 90 % de las partículas del cemento CEM I 52,5R presentan un tamaño de partícula inferior a $29,34 \text{ }\mu\text{m}$ mientras que el 90 % de las partículas del CEM I 42,5R tienen un tamaño inferior a $48,34 \text{ }\mu\text{m}$, confirmando la mayor finura del primero (Tabla 4.8). Así pues, se demuestra que cuanto más fino es el cemento, mayor es la cantidad de polímero PCE adsorbido, estando estos resultados de acuerdo con lo indicado por otros autores (Houst, Y.F. *et al.* 2002).

Por otra parte, sabemos que la adsorción de aditivos superplastificantes depende en gran medida del contenido de sulfatos solubles en disolución (Jiang, S. *et al.* 1999; Yamada, K. *et al.* 2001; Li, G. *et al.* 2003). En los cementos CEM I 42,5R y CEM I 52,5R la relación molar SO_4^{2-} solubles/ C_3A cristalino es muy semejante, con valores de 1,90 y 1,50 respectivamente (ver Tabla 4.6). Por lo tanto, las diferencias observadas en adsorción no son debidas a las diferencias en el contenido de sulfatos solubles, sino fundamentalmente a la mayor finura del CEM I 52,5R.

En el CEM I 52,5R, los resultados de la variación de potencial zeta en presencia de aditivos PCE (Figura 5.12) muestran que al igual que en el CEM I 42,5R la incorporación de los cuatro aditivos PCE conduce a valores de potencial zeta próximos a cero. Esto confirma nuevamente, el mecanismo de repulsión estérica de estos aditivos sobre el CEM I 52,5R.

Con respecto a la influencia sobre las propiedades reológicas, la modificación de los parámetros reológicos, así como el incremento y mantenimiento de la fluidez determinada mediante el ensayo de *minislump* que los diferentes aditivos inducen, es mayor en las pastas de cemento CEM I 42,5R que en las del cemento CEM I 52,5R.

A pesar de que la máxima adsorción de los aditivos SP1, SP2 y SP3 en CEM I 52,5R es entre un 16 y un 28 % más elevada que en CEM I 42,5R (Figura 5.6 y Tabla 5.3) no se consigue llegar a niveles semejantes de reducción de viscosidad y esfuerzo umbral de cizalla en ambas pastas (ver Figuras 5.18 y 5.19 y Tabla 5.14). En las pastas de CEM I 42,5 R con menor finura, es donde se obtienen los descensos más acusados del esfuerzo umbral de cizalla, para todos los aditivos y en todas las dosificaciones. El mismo comportamiento se puede observar en el ensayo de *minislump* donde el incremento de la fluidez del CEM I 42,5R en presencia de aditivos es entre un 25 y un 28 % más elevado que en el CEM I 52,5R, y donde SP4 induce la menor modificación de la fluidez de las pastas (ver Figura 5.20).

Estos resultados nos están indicando que la dosificación de aditivo que un cemento requiere para llegar a una fluidez determinada es mayor cuanto mayor es la finura de dicho cemento. Estos resultados están de acuerdo con la bibliografía (Bonen, D. y Sarkar, S.L. 1995; Hanehara, S. *et al.* 1999; Chandra, S. y Björnström, J. 2002; Björnström, J. y Chandra, S. 2003; Houst, Y.F. *et al.* 2002).

La Figura 5.32 muestra la relación entre la adsorción de aditivos, en cada dosificación, y el esfuerzo umbral de cizalla normalizado.

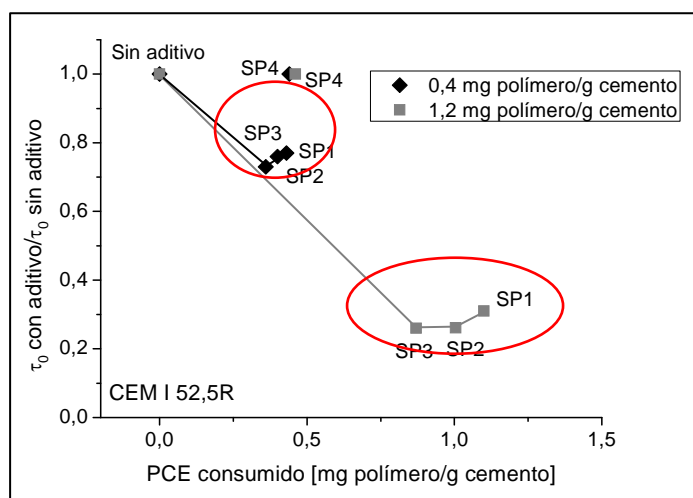


Figura 5.32. Valores de aditivo consumido para el cemento CEM I 52,5R y cada PCE frente al esfuerzo umbral de cizalla normalizado.

Como se puede observar, a dosificación de 0,4 mg polímero/g de cemento las diferencias entre los aditivos SP1, SP2 y SP3 no son significativas, mientras que a dosificación de 1,2 mg polímero/g de cemento, las diferencias son apreciables, aunque menos acusadas que en el CEM I 42,5R. Por su parte, el aditivo SP4, a ambas dosificaciones, no ejerce influencia sobre la reducción del esfuerzo umbral de cizalla.

En el caso de CEM I 52,5R, la relación GC/GE de los aditivos SP1, SP2 y SP3 no parece ser el factor determinante del descenso del esfuerzo umbral de cizalla, sino que es determinante la finura del cemento. Por el contrario, para SP4 la relación GC/GE muy baja (0,057) determina el comportamiento reológico de las pastas.

5.4.3. Compatibilidad entre aditivos PCE y cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles

En este apartado, se discuten los resultados obtenidos de los ensayos de adsorción, potencial zeta y reología para los cementos con muy diferente contenido en aluminatos y sulfatos solubles.

En los ensayos de adsorción se ha observado que en el cemento CEM I 52,5N/SR todos los aditivos se adsorben en cantidades semejantes a las del CEM I 42,5R, mientras que BL I 52,5R presenta en general un comportamiento diferenciado con una mayor adsorción de todos los aditivos.

El efecto que los cuatro aditivos PCE inducen sobre el potencial zeta de las pastas de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R es sin embargo, independiente del tipo de aditivo y cemento utilizado. En todos los casos los aditivos inducen un potencial zeta de + 0 mv, confirmándose de nuevo el efecto estérico inducido por los aditivos PCE utilizados.

Los resultados obtenidos para la viscosidad y el esfuerzo umbral de las pastas muestran un descenso ligeramente más acusado de estos parámetros reológicos en las pastas de CEM I 52,5N/SR, con respecto a las pastas de CEM I 42,5R, y mucho menor en las pastas de BL I 52,5R.

Para entender estas diferencias en la adsorción y comportamiento reológico, en la Figura 5.33 se presenta el efecto de las diferencias estructurales de los aditivos superplastificantes en las pastas de los cementos CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R.

En primer lugar se puede observar que, nuevamente, es el aditivo SP4 el que ejerce un menor efecto sobre el esfuerzo umbral de cizalla en las pastas de CEM I 52,5N/SR, mientras que en pastas de BL I 52,5R los aditivos SP1 y SP4 son los menos eficaces. Los resultados de adsorción (Figura 5.7 y Tabla 5.4) confirman la menor adsorción del aditivo SP4 en ambos cementos.

Con respecto a la influencia de los aditivos PCE en cementos con diferente contenido en aluminatos y sulfatos solubles, en la Figura 5.33 podemos observar, en primer lugar, que en pastas de CEM I 52,5N/SR, las diferencias estructurales de los aditivos en dosificación de 0,4 mg polímero/g cemento, correspondientes a la región lineal de las isothermas de adsorción, no son significativas a excepción del aditivo SP4. En estas pastas se produce una mayor reducción del esfuerzo umbral de cizalla que en las pastas de

CEM I 42,5R, cuando la dosificación es de 1,2 mg polímero/g cemento, y esa reducción es del 92 % con SP1 y SP3 y del 100 % con SP2 (Figura 5.22 y Tabla 5.15).

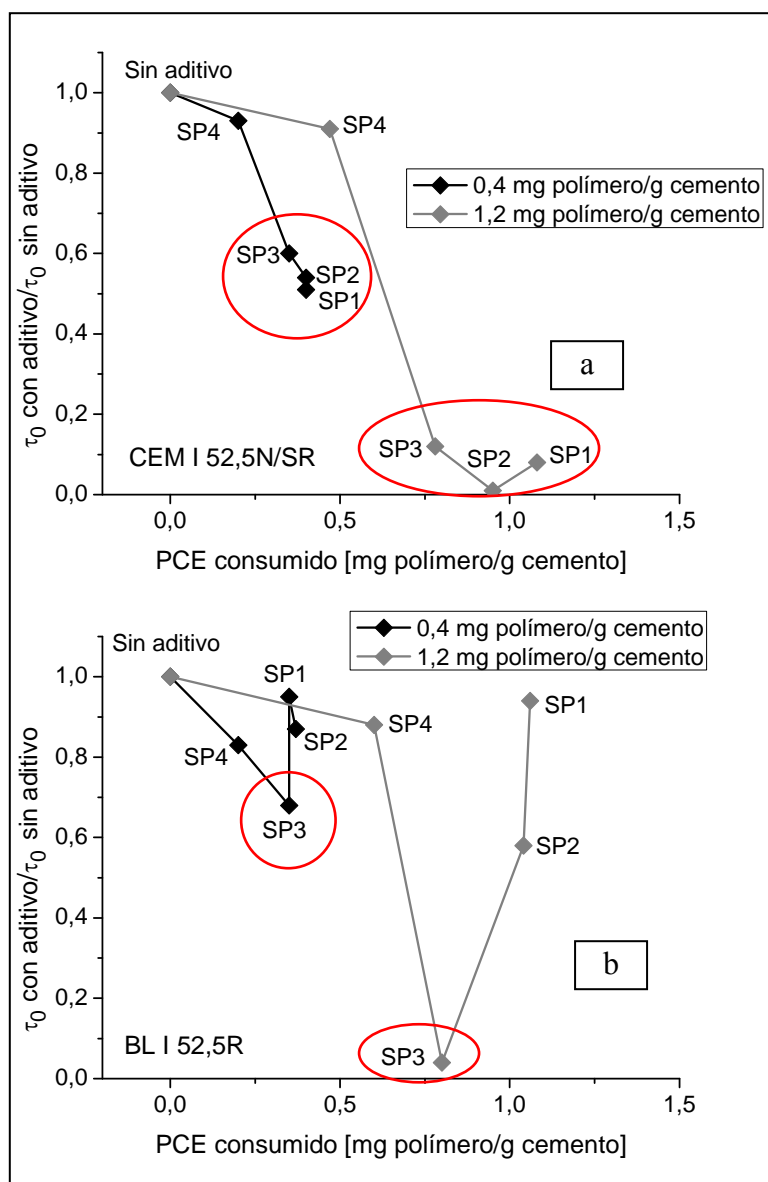


Figura 5.33. Valores de aditivo consumido para los cementos a) CEM I 52,5N/SR y b) BL I 52,5R y cada PCE frente al esfuerzo umbral de cizalla normalizado

Con respecto a las pastas del cemento BL I 52,5R, los aditivos inducen un menor efecto sobre la reducción del esfuerzo umbral de cizalla, y tan solo SP3, en dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento, reduce este parámetro reológico de una forma considerable (reducción de un 96 %). En este caso, en dosificaciones de 0,4 mg polímero/g cemento, las diferencias entre aditivos son muy significativas, y SP3 resulta ser el aditivo más eficaz frente a los otros tres aditivos, que apenas ejercen efecto fluidificante. Esto está indicando, que pese a la menor adsorción de SP3 con respecto a SP1 y SP2, en este cemento BL I 52,5R la relación GC/GE es especialmente significativa y determinante.

En el cemento BL I 52,5R se observan los valores más altos de adsorción para todos los aditivos (ver Figura 5.7 y Tabla 5.4). Esta mayor absorción observada en estas pastas se debe a su mayor contenido en C_3A cristalino. En los ensayos de adsorción realizados sobre las fases sintéticas C_3S y C_3A y con el aditivo SP1 (Figuras 5.5 y Tabla 5.2) se ha comprobado la mayor capacidad de adsorción que presenta el C_3A frente al C_3S , debido fundamentalmente al mayor potencial zeta positivo de esta fase (Figura 5.11 y Tabla 5.8) y a la posible intercalación de los aditivos en el C_3A (Plank, J. *et al.* 2010). Además, el BL I 52,5R es de entre los tres cementos utilizados, el que posee partículas de menor tamaño tal y como se puede ver en la Tabla 4.8, lo que implica, además, mayor capacidad de adsorción de aditivo.

El diferente efecto fluidificante de los aditivos PCE en pastas de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R están relacionados con la relación sulfatos solubles/ C_3A cristalino, ya que los aditivos y los sulfatos compiten por adsorberse sobre la fase C_3A (Yoshioka, K. *et al.* 2002) y además en el cemento BL I 52,5R está más favorecida la posible intercalación de los aditivos entre los aluminatos hidratados formando una fase organo-mineral (Flatt, R.J. y Houst, Y.F. 2001).

En los ensayos de adsorción y de potencial zeta sobre el C_3A , con cantidades crecientes de sulfatos (Figuras 5.5 y 5.11), se ha comprobado que, a medida que aumenta el contenido de sulfatos, disminuye el consumo de aditivos y el potencial zeta de esta fase. Por lo tanto, en presencia de un contenido óptimo de sulfatos solubles, el C_3A reaccionará con los sulfatos para formar etringita o alguna otra fase tipo sulfoaluminato

hidratado. El potencial zeta de la etringita se sitúa alrededor de + 4,15 mV, mientras que el de la fase monosulfoaluminato, alrededor de + 2,84 mV (Plank, J. y Hirsch, C. 2007). En consecuencia, los aditivos se adsorberán en elevada proporción sobre las fases silicato, aunque también sobre la etringita y monosulfoaluminato cálcico hidratado, induciendo el efecto fluidificante deseado. Si la relación molar sulfatos solubles/ C_3A es baja, el contenido de sulfatos será insuficiente para reaccionar con todo el C_3A presente, que adsorberá o intercalará aditivos formando fases organo-minerales y consumiendo mayor cantidad de aditivos (Flatt, R.J. y Houst, Y.F. 2001; Giraudeau, C. *et al.* 2009). De acuerdo a Plank *et al.* (Plank, J. *et al.* 2010) a una relación molar SO_4^{2-}/C_3A entre 0,7 y 2,0, el contenido en sulfatos es suficiente para formar monosulfoaluminato y etringita sobre las que se adsorban los aditivos, evitando la formación de una fase organo-mineral.

En pastas de BL I 52,5R la relación molar sulfatos solubles/ C_3A cristalino es baja (0,65), y por lo tanto, el contenido de sulfatos disponibles es insuficiente para que la totalidad del C_3A presente en el cemento, forme etringita. En este caso, el C_3A , no solo adsorberá, sino que también consumirá aditivo en la formación de una fase organo-mineral, y disminuyendo el efecto fluidificante.

En el caso del CEM I 52,5N/SR la relación sulfatos solubles/ C_3A es elevada (14,8) y, por tanto, la adsorción de los aditivos es menor que la obtenida en el cemento blanco. En este cemento (CEM I 52,5N/SR) hay suficiente cantidad de sulfatos para reaccionar con el C_3A y el agua y formar etringita, de modo que el aditivo se adsorbe preferencialmente sobre las fases silicatos, así como sobre la etringita y otros productos de hidratación, ejerciendo el elevado efecto dispersante observado en los ensayos reológicos. Ésta es, además, la razón por la que a pesar de la similar adsorción de los aditivos para CEM I 42,5R y CEM I 52,5N/SR, la fluidez que los aditivos inducen en las pastas de CEM I 52,5N/SR es muy superior. Esto nos está indicando que en el CEM I 42,5R los aditivos se adsorben tanto sobre las fases aluminatos como sobre las fases silicatos, mientras que en el CEM I 52,5N/SR se adsorben fundamentalmente sobre las fases silicatos, produciéndose entonces una mejora de las propiedades reológicas.

Por último, los resultados de *minislump* de las pastas de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R confirman las hipótesis presentadas para el efecto fluidificante de estos aditivos.

5.4.4. Compatibilidad entre aditivos PCE y cementos con diferentes adiciones minerales

El análisis de los resultados obtenidos para los ensayos de adsorción, potencial zeta y reología para los cementos CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R con respecto a CEM I 42,5R se presentan a continuación.

La Figura 5.34 muestra el efecto de las diferencias estructurales de los aditivos superplastificantes en los cementos CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R con adición de ceniza volante, caliza y escoria vítrea de horno alto, respectivamente. En los cementos CEM II/AV 42,5R y CEM II/BL 32,5R, los cuatro aditivos se comportan de manera semejante a lo observado en CEM I 42,5R, aunque con ligeras diferencias entre SP1, SP2 y SP3 en dosificaciones de 1,2 mg polímero/g cemento, siendo SP3 el aditivo más eficaz desde el punto de vista reológico. Nuevamente el aditivo SP4 se comporta de manera diferenciada con menor adsorción y reducción del esfuerzo umbral de cizalla.

Con respecto al CEM III/B 32,5R con adición de escoria, la presencia de aditivos superplastificantes induce las mayores reducciones del esfuerzo umbral de cizalla, con respecto a los otros cementos, aún a pesar de sus bajos valores de adsorción. En este cemento la incorporación de 0,2 mg polímero/g cemento de SP1, SP2 y SP3 (Figura 5.34.c) inducen una reducción del esfuerzo umbral de cizalla semejante y, por lo tanto, sus diferencias estructurales no son significativas. Dosificaciones superiores de estos aditivos produjeron segregación. El efecto fluidificante del aditivo SP4 es menor que el ejercido por los otros tres aditivos, pero origina reducciones del esfuerzo umbral de cizalla más intensas que en los otros cementos estudiados.

Con respecto a la influencia de la presencia de adiciones minerales en los cementos, los valores de adsorción obtenidos en las pastas del cemento CEM II/AV 42,5R, con adición de ceniza volante (ver Figura 5.8 y Tabla 5.5), muestran valores muy similares para los cuatro aditivos, a los que presentan las pastas de CEM I 42,5R.

El efecto de la presencia de la ceniza volante sobre la adsorción de aditivos en el CEM II/AV 42,5R se puede evaluar a partir de la isoterma de adsorción del aditivo SP1 sobre dicha adición (Figura 5.10 y Tabla 5.7), así como el efecto de este aditivo sobre el potencial zeta de la ceniza volante (Figura 5.16).

Los resultados de adsorción del aditivo SP1 sobre ceniza volante tanto en agua, como en fase acuosa de cemento, indican que los aditivos policarboxilatos se adsorben no solo sobre las partículas de cemento, sino también sobre las partículas de ceniza volante, produciéndose repulsión tanto entre los granos de cemento como entre las partículas de ceniza y ceniza y cemento. Como se puede observar, en fase acuosa de cemento, la ceniza volante adsorbe aditivo en valores de 1,3 mg polímero/g de ceniza volante, siendo dicha adsorción menor que la que presenta el cemento sin adición (2,2 mg polímero/g cemento). Similares resultados fueron obtenidos por Perche (Perche, F. 2004) con aditivos de tipo lignosulfonato, concluyendo que las cenizas volantes adsorbían aditivo en una proporción aproximadamente un 50 % menor que los cementos sin adición.

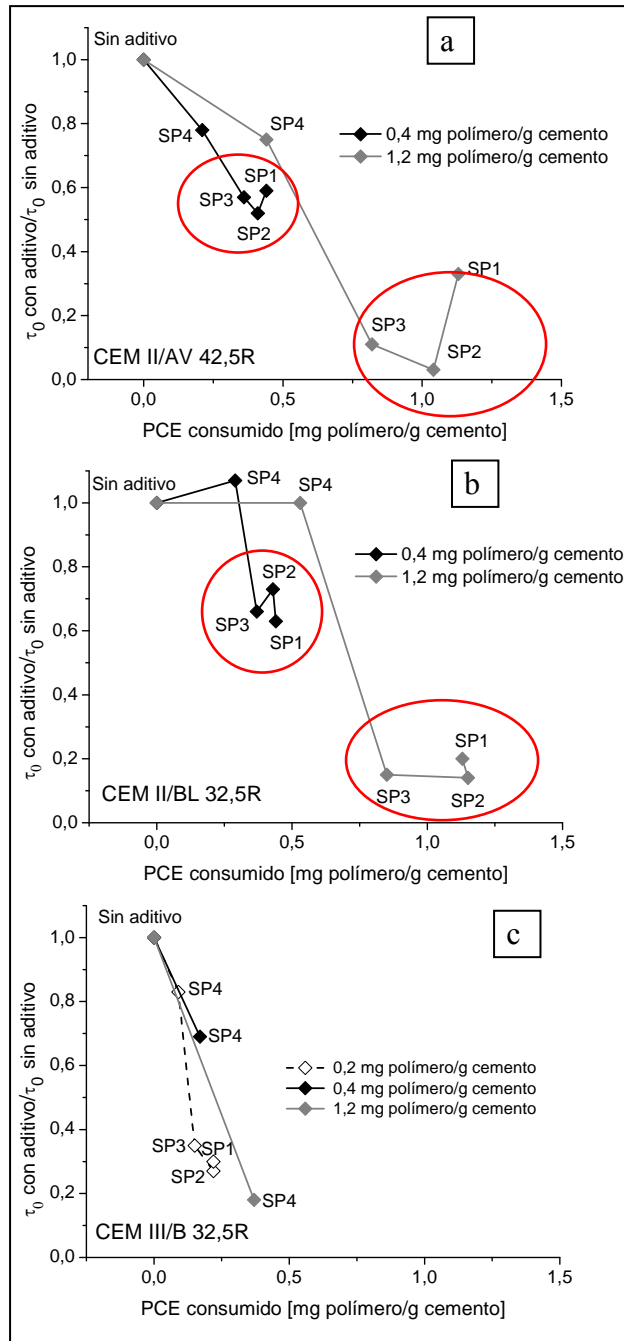


Figura 5.34. Valores de aditivo consumido para los cementos a) CEM II/AV 42,5R, b) CEM II/BL 32,5R y c) CEM III/B 32,5R y cada PCE frente al esfuerzo umbral de cizalla normalizado

Sin embargo, debido a que el contenido de ceniza volante en el cemento CEM II/AV 42,5R es bajo (inferior al 20 %), su efecto en la adsorción total del aditivo sobre el cemento no difiere con respecto al cemento CEM I 42,5R; y por tanto la adsorción en estos cementos es muy similar.

Debido a la similar adsorción de los aditivos sobre el cemento con ceniza volante y cemento sin adición, su influencia tanto sobre los parámetros reológicos (viscosidad plástica y esfuerzo umbral de cizalla) de ambas pastas (ver Figuras 5.24 y 5.25 y Tabla 5.16) así como sobre la fluidez de las mismas es muy semejante (ver Figura 5.26). Los estudios de potencial zeta (ver Figuras 5.12 y 5.14) han confirmado que en ambas pastas de cemento, la repulsión entre partículas es fundamentalmente de tipo estérico. Por lo tanto, se puede concluir, que en el CEM II/AV 42,5R utilizado, la presencia de ceniza volante no afecta ni a la adsorción de aditivo ni a su comportamiento reológico.

Las pastas de CEM II/BL 32,5R con adición de caliza presentan, por su parte, valores de adsorción ligeramente superiores para todos los aditivos, a los observados en las pastas del CEM I 42,5R. Se puede concluir además que en fase acuosa de cemento, el aditivo SP1 se adsorbe sobre la caliza, en una cantidad de 2,2 mg polímero/g caliza (Figura 5.10 y Tabla 5.7). Dicha capacidad de la caliza de adsorber aditivos superplastificantes fue también mostrada por Mikanovic *et al.* (Mikanovic, N. y Jolicoeur, C. 2008).

Esta mayor adsorción del aditivo sobre la caliza, justifica que el CEM II/BL 32,5R adsorba más aditivo que el cemento sin adición, estando estos resultados de acuerdo con trabajos previos (Magarotto, R. *et al.* 2003b). Dicha mayor adsorción del cemento con caliza, puede deberse a su superficie específica superior ($438 \text{ m}^2/\text{kg}$) con respecto al CEM I 42,5R ($386 \text{ m}^2/\text{kg}$).

Sin embargo, a pesar de que los aditivos se adsorben en mayor cantidad en el cemento CEM II/BL 32,5R que en el CEM I 42,5R, la reducción en los parámetros reológicos es inferior en el cemento con caliza que en el cemento de referencia. En este sentido, Björnstrom y Chandra (Björnstrom, J. y Chandra, S. 2003) ya indicaron que la presencia de aditivos superplastificantes inducía una menor disminución del esfuerzo de cizalla y

de la viscosidad plástica en cementos con incorporación de caliza, con respecto a aquellos que carecen de esta adición.

Este menor efecto fluidificante observado en pastas de CEM II/BL 32,5R, se debe fundamentalmente a la confluencia de tres factores:

- La superficie específica Blaine del CEM II/BL 32,5R ($438,7 \text{ m}^2/\text{kg}$) es superior a la del CEM I 42,5R ($386 \text{ m}^2/\text{kg}$), debido a la presencia de caliza, y presenta por lo tanto mayor finura que el cemento sin adición, de forma que requiere más aditivo para obtener un efecto fluidificante deseado, tal y como se ha demostrado en el apartado 5.4.2.
- De acuerdo con la bibliografía (Péra, J. *et al.* 1999) los cementos con adición de caliza presentan unos procesos de hidratación más rápidos, donde las fases aluminatos reaccionan con el CaCO_3 para formar principalmente carboaluminatos. Por su parte el C_3S podría formar carbosilicatos. Ambos productos de reacción podrían formar flóculos con interacciones más fuertes que son más difíciles de dispersar mediante la incorporación de aditivos superplastificantes.
- Por último, y como ya se ha demostrado, gran parte del aditivo se adsorbería sobre la caliza, y por tanto quedaría menos aditivo disponible para su posible adsorción en las partículas de cemento; siendo el efecto fluidificante inferior al esperado.

Por último, y con respecto a las pastas de CEM III/B 32,5R, los valores de adsorción de los aditivos sobre el CEM III/B 32,5R son muy inferiores a los observados al cemento de referencia CEM I 42,5R.

Los resultados de adsorción del aditivo SP1 en agua y en fase acuosa de cemento sobre la escoria vítrea de horno alto y el efecto del aditivo SP1 en el potencial zeta de esta adición (Figuras 5.10 y 5.16), confirman que los aditivos se adsorben también sobre las partículas de escoria. Estos resultados están de acuerdo con trabajos previos (Palacios, M. *et al.* 2009; Palacios, M. *et al.* 2009b). Como se puede observar, en fase acuosa de

cemento, la escoria adsorbe aditivo en una cantidad significativamente inferior (0,7 mg de polímero/g de escoria) que un cemento sin adición.

Por su parte, los valores de adsorción de los aditivos en CEM III/B 32,5R son también menores que los observados para el cemento de referencia (ver Figura 5.9). Sin embargo, y a pesar de la baja adsorción de los aditivos que presenta el CEM III/B 32,5R, el efecto que los mismos inducen en la fluidez de las pastas es muy significativo, incluso a muy pequeñas dosificaciones (Figuras.5.24, 5.25 y 5.26 y Tabla 5.16). Este comportamiento diferenciado del CEM III/B 32,5R, está asociado fundamentalmente a dos razones:

- La escoria vítrea de horno alto adsorbe menores cantidades de aditivos y requiere menores cantidades de PCE que la ceniza volante o la caliza para ejercer repulsión entre sus partículas.
- La escoria vítrea de horno alto supone más del 70 % del cemento CEM III/B 32,5R, y por lo tanto, el contenido en clínker (26,5 %) es marcadamente inferior al cemento de referencia y a los cementos CEM II/AV 42,5R y CEM II/BL 32,5R. Por lo tanto el CEM III/B 32,5R presenta un reducido contenido en C_3A (1,1 % cristalino). De acuerdo a los resultados obtenidos en la adsorción del aditivo SP1 y potencial zeta sobre las fases sintéticas del cemento (Figura 5.5 y Tablas 5.2 y 5.8) y a la bibliografía (Yoshioka, K *et al.* 2002; Plank, J *et al.* 2010) el bajo contenido en C_3A susceptible de adsorber y consumir aditivo, favorece que el aditivo se adsorba preferiblemente sobre las fases silicato del *clínker* y sobre la escoria, ejerciendo así, el efecto dispersante deseado. Este comportamiento reológico diferenciado, está en concordancia con trabajos previos (Palacios, M. *et al.* 2009a).

5.4.5. Compatibilidad entre aditivos PCE y cementos con diferente composición mineralógica

Por último, se presenta el análisis de los resultados obtenidos para los ensayos de adsorción, potencial zeta y reología para un cemento con una composición mineralógica

muy diferenciada, como es el cemento de aluminato de calcio (CAC), cuya fase principal es el aluminato monocálcico.

La Figura 5.35 muestra el efecto de las diferencias estructurales de los aditivos superplastificantes en este cemento. Como ya se indicó en el apartado de resultados (5.3.3.4.1) dosificaciones de 1,2 mg de polímero/g de cemento, produjeron segregación de las pastas. Adicionalmente, en los ensayos reológicos se utilizaron dosificaciones de 0,2 mg polímero/g de cemento.

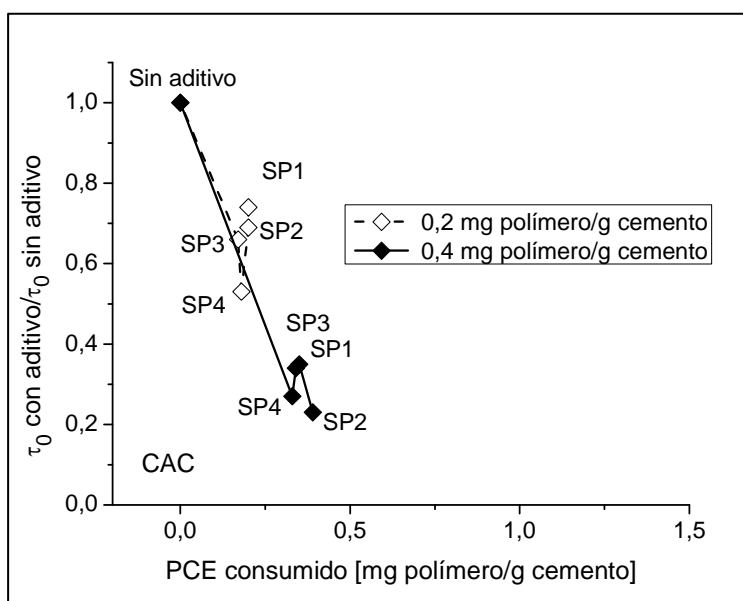


Figura 5.35. Valores de aditivo consumido para el cemento CAC y cada PCE frente al esfuerzo umbral de cizalla normalizado

Los resultados de la Figura 5.35 indican que en el CAC, los cuatro aditivos se comportan de manera semejante en ambas dosificaciones, no existiendo diferencias significativas entre ellos. En este caso, el aditivo SP4 es el más eficaz a ambas dosificaciones. Esto quedó de manifiesto también en el ensayo de *minislump* (Figura 5.30).

En el cemento CAC se observa que todos los aditivos a dosificaciones del 0,4 mg polímero/g cemento presentaron reducciones muy significativas tanto de la viscosidad como del esfuerzo umbral de cizalla. En el ensayo de *minislump* a

esta dosificación se produjeron incrementos de la fluidez entre el 64 y el 88 % (ver Figuras 5.28, 5.29 y 5.30 y Tabla 5.17) aunque ésta se perdía rápidamente en el tiempo. Estos resultados, contrastan en cierta medida con estudios previos en morteros de CAC con PCE (Fryda, H. *et al.* 2000). Estos estudios demostraron una elevada fluidez que se mantenía en el tiempo. En el presente estudio, la elevada fluidez observada en las pastas, contrasta con los valores de adsorción que son menores para SP1 y SP2 que en CEM I 42,5R y semejantes en SP3. Sin embargo la adsorción de SP4 por parte del cemento CAC es la más elevada de todas las estudiadas (Figura 5.9 y Tabla 5.6). Los valores de *plateau value* de los cuatro aditivos se encuentran en el rango 1,8-1,2 mg polímero/g cemento.

Este comportamiento diferenciado del CAC con respecto a los otros siete cementos estudiados, se debe a fundamentalmente a 2 razones: i) su diferente carga superficial y ii) la diferente fuerza iónica de la disolución acuosa.

Con respecto a la diferente carga superficial del CAC, los estudios realizados han confirmado que este cemento tiene un potencial zeta de aproximadamente + 6,7 mV, siendo notablemente más positivo que el potencial zeta que presentan el resto de los cementos estudiados (+ 1,0-1,5 mV). Este potencial zeta más positivo puede ser el responsable de que los aditivos (independientemente de su relación GC/GE) se adsorban sobre las partículas de cemento con una diferente conformación presentando un mayor número de puntos de anclaje. Se podría considerar que la conformación de los PCE sobre el CAC estaría mas próxima a una conformación tipo *train* que a una tipo *loop*, que es la conformación más probable que adoptan los aditivos sobre los otros cementos estudiados. Este tipo de conformación tipo *train* originaría un mayor recubrimiento de dichas partículas de cemento, siendo necesaria menor cantidad de aditivo para recubrir totalmente su superficie como han demostrado los estudios de adsorción.

Un esquema de las diferentes conformaciones de los aditivos en cementos basados en silicatos y en un CAC se muestra en la Figura 5.36.

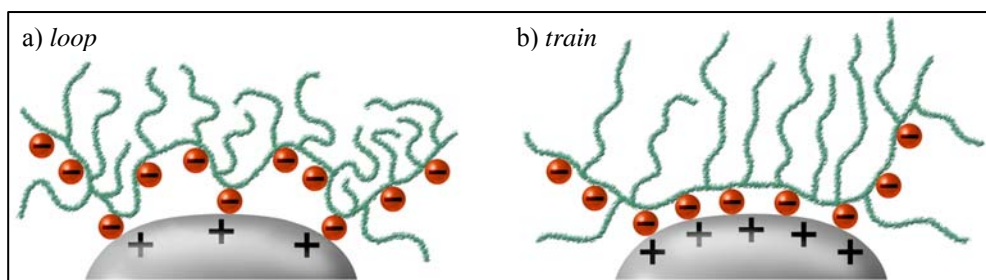


Figura 5.36. Esquema de las diferencias en la adsorción y conformación de aditivos PCE en a) cementos basados en silicatos (*loop*) y b) CAC (*train*)

Los cuatro aditivos, al adsorberse sobre las partículas de CAC, inducen un potencial zeta próximo a cero, concluyéndose que estos aditivos no inducen fuerzas de dispersión de tipo electrostático, sino que el mecanismo estérico es el que predomina en la repulsión inducida (ver Figura 5.15). En este caso, y a diferencia de lo observado en los restantes cementos, la longitud de cadena lateral de grupos éteres tiene una mayor influencia en la dispersión originada por los aditivos, ya que es SP4 el aditivo que presenta una mayor longitud de cadenas laterales, y el que origina una mayor repulsión estérica, con mayores incrementos de la fluidez y descensos del esfuerzo de cizalla umbral.

Adicionalmente, la diferente composición iónica acuosa de las pastas de CAC (con un menor contenido en iones Si^{4+} y SO_4^{2-} y álcalis) podría influir en el mayor efecto fluidificante inicial de los aditivos en este cemento. Dicha fase acuosa presenta una menor fuerza iónica que la de un cemento Portland. Estudios realizados por Yamada *et al.* y Comparet (Yamada, K. *et al.* 2001; Comparet, C. 2004) han confirmado que un aumento de la fuerza iónica del medio conduce a una contracción de las cadenas laterales de éteres, reduciendo el poder fluidificante de los aditivos. Menores fuerzas iónicas permitirían, por el contrario, una longitud de las cadenas laterales de éteres mayores y una más elevada repulsión estérica lo que explicaría el mayor efecto fluidificante observado.

Sin embargo, a pesar de la mayor fluidez inicial que todos los aditivos inducen en las pastas de CAC, los estudios de *minislump* han demostrado que todas ellas pierden rápidamente dicha fluidez, presentando una aglomeración después de 15 min, lo que

demuestra una cierta incompatibilidad de estos aditivos con el CAC. Esta rápida pérdida de la fluidez podría deberse a que a la dosificación de aditivo utilizada (0,2 y 0,4 mg polímero/g cemento), la superficie de las partículas de cemento no se encuentra totalmente recubierta por el aditivo presentando dichas partículas un potencial zeta de aproximadamente + 4 mV (Ver Figura 5.15). En dichas condiciones, entre las superficies positivas carentes de aditivo predominan las fuerzas de Van der Waals sobre las fuerzas de repulsión electrostática y se produce la aglomeración observada. Este fenómeno debe ser estudiado en profundidad en el futuro utilizando técnicas microscópicas de alta resolución y técnicas de modelización.

5.5. CONCLUSIONES PARCIALES

Las principales conclusiones obtenidas en este estudio en torno a la compatibilidad de los sistemas cemento-aditivo son:

a. Influencia de las características estructurales de los aditivos

- a.1. La característica estructural de los aditivos estudiados que afecta principalmente a la adsorción de los mismos sobre pastas de cemento es el contenido de grupos carboxilatos; siendo mayor la adsorción cuanto mayor es el contenido de estos grupos. La secuencia de adsorción de mayor a menor en los aditivos superplastificantes utilizados en esta Tesis Doctoral es: SP1 > SP2 > SP3 > SP4.
- a.2. La incorporación de los aditivos PCE en las suspensiones de cemento reduce el potencial zeta de esas partículas hacia valores próximos a 0 mV. Consecuentemente la contribución electrostática de los cuatro aditivos a la dispersión de las partículas es prácticamente despreciable, siendo la repulsión estérica el mecanismo predominante.
- a.3. La presencia de aditivos PCE produce, en general, un descenso de la viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalla en las pastas de cemento; dependiendo este descenso de la dosificación y de la estructura del aditivo. Cuanto mayor es la

dosificación, mayor es la reducción de los parámetros reológicos. A dosificaciones iguales o inferiores a 0,4 mg polímero/g de cemento las diferencias estructurales de los aditivos no son determinantes en el descenso del esfuerzo umbral de cizalla, mientras que a dosificaciones superiores (1.2 mg polímero/g de cemento) esas diferencias estructurales son significativas en el citado parámetro. Sin embargo, en las pastas de CAC no son determinantes las diferencias estructurales de los aditivos a ninguna de las dosificaciones empleadas.

- a.4.** El descenso del esfuerzo umbral de cizalla en las pastas de cemento basados en Portland depende de una relación de compromiso entre la cantidad de aditivo adsorbido (relacionada con el contenido de grupos carboxilato) y del efecto estérico ejercido por las cadenas laterales de poliéteres. De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo dicha relación óptima GC/GE de compatibilidad, para los aditivos estudiados, está comprendida entre 0,1 y 0,2. En las pastas de CAC esta relación GC/GE no es determinante.

b. Influencia de la naturaleza de los cementos

- b.1.** Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura.

- La dosificación de aditivo requerida para llegar a una fluidez determinada es mayor cuanto mayor es la finura de dicho cemento.

- b.2.** Cementos con diferente contenido en C_3A y sulfatos solubles.

- La cantidad de aditivo adsorbido por la fase sintética C_3A es muy superior a la adsorbida por el C_3S , como consecuencia de su elevado potencial zeta más positivo, y a la posible intercalación de aditivos en la formación de una fase organo-mineral. En presencia de sulfatos solubles, la adsorción de aditivos sobre el C_3A disminuye indicando una adsorción competitiva entre los sulfatos y los aditivos sobre las partículas de C_3A .

- El contenido en C_3A y sulfatos solubles son parámetros esenciales que determinan la adsorción de los aditivos sobre las pastas de cemento y el efecto fluidificante que los mismos inducen. En el CEM I 52,5N/SR con una relación elevada molar sulfatos solubles/ C_3A , los sulfatos reaccionan con el C_3A y el agua formando etringita, y los aditivos se adsorben preferentemente sobre las fases silicatos, aunque también sobre la etringita, ejerciendo el efecto dispersante deseado. En el cemento BL I 52,5R, por el contrario, con una baja relación molar sulfatos/ C_3A , la incorporación de los aditivos afecta en menor medida a los parámetros reológicos, debido a su alto contenido en C_3A que adsorbe aditivo y a la formación de una fase organo-mineral con aditivo intercalado. Se concluye, pues, que la compatibilidad cemento-aditivo disminuye al disminuir la relación molar sulfatos solubles/ C_3A .

b.3. Cementos con diferentes adiciones minerales.

- Los aditivos se adsorben no sólo sobre las partículas de cemento, sino también sobre las adiciones minerales. La ceniza volante y la escoria vítrea de horno alto adsorben aditivos PCE en menores cantidades que el cemento; mientras que la caliza presenta valores de adsorción ligeramente superiores.
- La adsorción de los cuatro aditivos sobre el cemento con ceniza volante (CEM II/AV 42,5R) es muy semejante a los que presenta el cemento sin adición. Por lo tanto, el efecto dispersante de esos aditivos PCE sobre este cemento es similar al inducido en las pastas de cemento sin adición.
- La adsorción de los aditivos PCE sobre el cemento con caliza (CEM II/BL 32,5R) es superior a la que presenta el cemento de referencia. Sin embargo, el efecto fluidificante inducido por estos aditivos es menor que en el cemento sin adición, debido a la mayor finura de este cemento con adición.
- La adsorción de los aditivos PCE sobre el cemento con escoria vítrea de horno alto (CEM III/B 32,5R) es muy inferior a la que presenta el cemento sin adición. Sin embargo, estas pastas con aditivo son las que presentan los

mayores incrementos de la fluidez, incluso a bajas dosificaciones. Ello es debido al bajo contenido en *clínker* (bajo contenido en aluminatos) y a la efectiva adsorción por parte de la escoria vítrea de horno alto.

b.4. Cementos con diferente composición mineralógica.

- El potencial zeta más positivo de las pastas de CAC es el responsable de que los aditivos (independientemente de su relación GC/GE) se adsorban sobre las partículas de cemento con una diferente conformación presentando un mayor número de puntos de anclaje. Se podría considerar que la conformación de los PCE sobre el CAC estaría mas próxima a una conformación tipo *train* que a una tipo *loop*, que es la conformación más probable que adoptan los aditivos sobre los otros cementos estudiados. Este tipo de conformación tipo *train* originaria un mayor recubrimiento de dichas partículas de cemento, siendo necesaria menor cantidad de aditivo para recubrir totalmente su superficie.
- La menor fuerza iónica de la fase acuosa de las pastas de CAC (con un menor contenido en iones Si^{4+} y SO_4^{2-} y álcalis) influye en el elevado efecto fluidificante inicial de los aditivos PCE en este cemento. Cuanto menor es la fuerza iónica del medio menor es la contracción de las cadenas laterales de éteres, permitiendo una mayor repulsión estérica y explicando el elevado efecto fluidificante observado.
- Las pastas de CAC aditivadas pierden la fluidez a tiempos muy cortos (alrededor de 15 a 20 minutos). Esta rápida pérdida de la fluidez podría deberse a que a la dosificación de aditivo utilizada en este estudio (0,2 y 0,4 mg polímero/g cemento), la superficie de las partículas de cemento no se encuentra totalmente recubierta por el aditivo. En estas condiciones, las fuerzas de Van der Waals predominan sobre las fuerzas de repulsión electrostática y se produce la aglomeración de las partículas.
- Se ha demostrado la baja compatibilidad entre los aditivos PCE y las pastas de CAC.

BIBLIOGRAFIA

- Asaga, K.; Roy, D.M. (1980). "Rheological properties of cement mixes: IV. Effects of superplasticizers on viscosity and yield stress". *Cement and Concrete Research* 10 (2), pp. 287-295.
- Banfill, P.F.G. (2003). "The rheology of fresh cement and concrete. A review". *Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement*. Durban, South Africa, pp. 50-62.
- Bellotto, M.; Corcella, C.M. (2002). "Control of rheological properties by the use of chemical admixtures". *Proc. of Non tradicional Cement & Concrete*. Brno, República Checa, pp. 182-193.
- Björnström, J.; Chandra, S. (2003). "Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements". *Materials and Structures* 36, pp. 685-692.
- Bonen, D.; Sarkar, S.L. (1995). "The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition and parameters affecting floor loss". *Cement and Concrete Research* 25, pp. 1423-1434.
- Caufin, A.; Papo, A. (1984). "Rheological behaviour of cement pastes". *Zement-Kalk-Gips*, nº 12, pp. 656-661.
- Chandra, S.; Björnström J. (2002). "Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars. Part I". *Cement and Concrete Research* 32, pp. 1605-1611.
- Compartet, C. (2004). "Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton". *Tesis Doctoral*. Dijon, Francia.
- Fernández-Altable, V.; Casanova, I. (2006). "Influence of mixing sequence and superplasticizer dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures". *Cement and Concrete Research* 36, pp. 1222-1230.
- Ferrari, G.; Cerulli, T.; Clemente, P.; Dragoni, M.; Gamba, M.; Surico F. (2000). "Influence of carboxylic acid-carboxylic ester ratio of carboxylic acid ester superplasticiser on characteristics of cement mixtures". *Proc. VI CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. Nice, Francia, pp. 505-519.
- Flatt, R.J.; Houst Y.F. (2001). "A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers". *Cement and Concrete Research* 31, pp. 1169-1176.
- Fryda, H.; Gachet, V.; Bost, P.; Scrivener, K.L. (2000). "Interaction of superplasticizers with calcium aluminate cements". *Proc. VI CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. Nice, Francia, SP-195, pp. 91-100.
- Giraudeau, C.; d'Espinose, J.B.; Souguir, Z.; Nonat, A.; Flatt, R.J. (2009). "Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems". *Journal American Ceramic Society* 92 [11], pp. 2471-2488.

Hanehara, S.; Yamada, K. (1999). "Interaction between cement and chemical admixture from the point of of cement hydration, adsorption behaviour of admixture and paste rheology". *Cement and Concrete Research* 29, pp. 1159-1165.

Houst, Y.F.; Bowen, P.; Siebold, A. (2002). "Some basic aspects of the interaction between cement and superplasticizers". *Proc. International Conference Dundee*, pp. 225-234.

Houst, Y.F.; Bowen, P.; Perche, F.; Kauppi, A.; Borget, P.; Galmiche, L.; Le Meins, J.F.; Lafuma, F.; Flatt, R.; Schober, I.; Banfill, P.F.G.; Swift, D.S.; Myrvold, B.O.; Petersen, B.G.; Reknes, K. (2008). "Design and Function of Novel Superplasticizers for More Durable High Performance Concrete (Superplast Project)". *Cement and Concrete Research* 38, pp. 1197-1209.

Jiang, S.; Kim, B-G.; Aitcin, P-C. (1999). "Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility". *Cement and Concrete Research* 29, pp. 71-78.

Kantro, D.L. (1980). "Influence of Water-Reducing Admixtures on the Properties of Cement Paste- A Miniature Slump Test". *Cement and Concrete Aggregates* 2, (2) pp. 95-102.

Li, G.; Tagnit-Hamou, A.; Aitcin, P.C. (2003). "Improving cement-superplasticizer compatibility by using soluble alkalis as a chemical additive in concrete". *Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement*. Durban, South Africa, pp. 655-665.

Magarotto, R.; Torresan, I.; Zeminian, N. (2003). "Influence of the molecular weight of polycarboxylate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete". *Proc. XI Internacional Congress on the Chemistry of Cement*. Durban, South Africa, pp. 514-526.

Magarotto, R.; Torresan, I.; Zeminian, N. (2003). "Effect of alkaline sulphates on the performance of superplasticizers". *Proc. XI Internacional Congress on the Chemistry of Cement*. Durban, South Africa, pp. 569-579.

Mikanovic, N.; Jolicoeur, C. (2008). "Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes". *Cement and Concrete Research* 38, pp. 907-919.

Nägele, E. (1985). "The Zeta-Potential of Cement". *Cement and Concrete Research* 15, pp. 453-462.

Nägele, E.; Schneider, U. (1987). "The Zeta-Potential of Cement: Part IV: Effect of simple salts". *Cement and Concrete Research* 17, pp. 977-982.

Ohta, A.; Sugiyama, T.; Tanaka, Y. (1997). "Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers". *Proc. 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. American Concrete Institute sp 173-19, pp. 359-378.

Palacios, M.; Puertas, F.; Bowen, P.; Houst, Y.F. (2009). "Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes". *Journal Materials Science* 44, pp. 2714-2723.

Palacios, M.; Houst, Y.F.; Bowen, P.; Puertas, F. (2009). "Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes". *Cement and Concrete Research* 39, (8), pp. 670-677.

- Papo, A.; Piani, L. (2004). "Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes". *Cement and Concrete Research* 34, pp. 2097-2101.
- Park, C.K.; Noh, M.H.; Park, T.H. (2005). "Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures". *Cement and Concrete Research* 35, pp. 842-849.
- Péra, J.; Husson, S.; Guilhot, B. (1999). "Influence of finely ground limestone on cement hydration". *Cement and Concrete Composites* 21, pp. 99-105.
- Perche, F. (2004). "Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments". Tesis Doctoral, EPFL, Lausanne, Suiza.
- Plank, J.; Hirsch, C. (2007). "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption". *Cement and Concrete Research* 37, pp. 537-542.
- Plank, J.; Zhimin, D.; Keller, H.; Hössle, F.V.; Seidl, W. (2010). "Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C₃A hydrate phases and the role of sulfate present in cement". *Cement and Concrete Research* 40, pp. 45-57.
- Platel, D. (2005). "Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment" Tesis Doctoral, Francia
- Puertas, F.; Alonso, M.M.; Vázquez, T. (2005). "Influencia de aditivos basados en policarboxilatos sobre el fraguado y el comportamiento reológico de pastas de cemento Portland". *Materiales de Construcción*, 55 nº 277, pp. 61-73.
- Sugiyama, T.; Ohta, A.; Uomoto, T. (2003). "The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers". *Proc. XI Internacional Congress on the Chemistry of Cement*. Durban, South Africa, pp 560-568.
- Tattersall, G.H.; Banfill, P.F.G. (1983). "The reology of fresh concrete" Ed, Pitman, Advanced Publishing Program
- Uchikawa, H.; Sawaki, D.; Hanehara, S. (1995). "Influence of kind and added timing organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste". *Cement and Concrete Research* 25, (2) pp. 353-364.
- Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D. (1997). "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures". *Cement Concrete Research* 27, pp. 37-50.
- Winnefeld, F.; Becker, S.; Pakusch, J.; Gota T. (2007). "Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems". *Cement Concrete Composites* 29 , pp. 251-262.
- Yamada, K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, M. (2000). "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer". *Cement and Concrete Research* 30, pp. 197-207.

Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S. (2001). "Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase". *Cement and Concrete Research* 31, (3) pp. 375-383.

Yoshioka, K.; Tazawa, E.; Kawai, K.; Enohata, T. (2002). "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals". *Cement and Concrete Research* 32, pp. 1507-1513.

Zingg, A.; Winnefeld, F.; Holzer, L.; Pakusch, J.; Becker, S.; Gauckler, L. (2008). "Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases". *Journal of Colloid and Interface Science* 323, pp. 301–312.

Zingg, A.; Winnefeld, F.; Holzer, L.; Pakusch, J.; Becker, S.; Figi, R.; Gauckler L. (2009). "Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts". *Cement Concrete Composites* 31, pp. 153-162.

CAPÍTULO 6

HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE **PASTAS DE CEMENTO EN** **PRESENCIA DE ADITIVOS PCE**

6.1. INTRODUCCIÓN

El empleo de aditivos superplastificantes en pastas de cemento no sólo induce cambios en sus propiedades reológicas, sino que afecta también a los procesos de hidratación de los cementos, produciendo en general un retraso en los procesos reactivos (Ramachandran, V.S. *et al* 1998). A su vez, los cambios inducidos por los aditivos en la hidratación del cemento pueden producir cambios en la mineralogía y microestructura de los productos de hidratación.

El objetivo del presente capítulo es, por lo tanto, estudiar el efecto de los aditivos PCE en los procesos reactivos, y el efecto que producen en la naturaleza y microestructura de los productos de reacción formados.

Para ello, se realizó un estudio del proceso de hidratación de los ocho cementos empleados, a través de calorimetría de conducción isoterma en ausencia y presencia de los cuatro aditivos PCE, tal y como se describió en 3.1.12.

Además, para estudiar el efecto de los aditivos basados en PCE en la mineralogía y en el entorno del silicio y aluminio de los productos de hidratación a través de ^{29}Si y ^{27}Al RMN MAS, se eligieron cuatro de los cementos empleados en esta Tesis Doctoral y un aditivo basado en PCE. Los cementos utilizados fueron: CEM I 42,5R (como cemento tipo o de referencia), los cementos CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R (con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles) y el cemento CAC (con una composición mineralógica diferenciada). El aditivo seleccionado fue el SP2, ya que se encuentra en el rango GC/GE (0,1-0,2), determinado como óptimo en los ensayos reológicos (ver epígrafe 5.5).

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1. Efecto de aditivos PCE en el proceso de hidratación de pastas de cemento

Como se describió en el apartado 1.2.4.1., la hidratación del cemento es un proceso exotérmico que depende fundamentalmente de la relación líquido/sólido, de la composición química y mineralógica del cemento, de su granulometría, así como de la temperatura y condiciones de curado.

La evolución de la velocidad de desprendimiento de calor en función del tiempo proporciona información del proceso de hidratación del cemento y de la influencia, en dicho proceso, de los factores antes expuestos. Además, cuando se utilizan aditivos (en este caso, superplastificantes de tipo PCE), la calorimetría de conducción isoterma nos proporciona información en torno a de qué manera la presencia de los aditivos influye en los procesos reactivos de los cementos (Jawed J., *et al* 1983; Ramachandran, V.S.*et al* 1998).

En los ensayos de calorimetría de conducción isoterma, la relación líquido/sólido utilizada fue la misma que la empleada en los ensayos reológicos (Ver Tabla 5.1). Se utilizaron 5 g de cemento y los aditivos se añadieron directamente en el agua de amasado, en dosificaciones de 0,4 y 1,2 mg polímero/g cemento. Para los cementos CEM III/B 32,5R y CAC se utilizó además una dosificación de 0,2 mg polímero/g cemento. Los ensayos se mantuvieron hasta que no se observó incremento en el calor total desprendido.

Una vez obtenidas las curvas calorimétricas se determinaron los tiempos de la señal principal o máxima y su intensidad (ver Figura 1.4). A partir de los datos obtenidos se determinó también el calor máximo a las 65 horas de ensayo. Estudios previos realizados sobre pastas de cemento indicaron que la reproducibilidad de esta técnica es del 99 %.

6.2.2. Efecto de los aditivos en la mineralogía y en el entorno de Si y Al de los cementos anhidros y los productos de hidratación

Además de estudiar los procesos de hidratación de los cementos en ausencia y presencia de aditivos PCE, se consideró relevante para esta Tesis, conocer el modo en que estos aditivos podían afectar a la mineralogía y al entorno del Si y Al de los productos de hidratación. Para ello, tras el análisis de las curvas calorimétricas de las pastas de cemento, se seleccionaron tres edades de ensayo: 4, 8 y 16 horas. A 4 horas la hidratación de las pastas se encuentra al inicio del periodo de aceleración, a 8 horas la hidratación se encuentra aproximadamente en el máximo de velocidad de flujo de calor y a 16 horas las pastas se encuentran en la fase de deceleración. Los cementos elegidos se hidrataron con las relaciones agua/cemento indicadas en la Tabla 5.1 en ausencia y presencia de aditivo. La dosificación de aditivo empleada fue la determinada como óptima en los ensayos reológicos. En este caso, para los cementos CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R se utilizó 1,2 mg polímero/g cemento, mientras que para el CAC se utilizó la dosificación de 0,4 mg polímero/g cemento. La hidratación de las pastas, a las edades seleccionadas, se detuvo mediante congelación de las mismas con acetona (45 s) y etanol (15 s). Una vez congeladas y secadas a vacío, las muestras se molieron y tamizaron hasta que su tamaño de partícula era inferior a 45 μm y se procedió a su estudio mineralógico y microestructural.

6.2.2.1. Mineralogía de las pastas hidratadas

La mineralogía de las pastas de cemento se determinó mediante DRX y FTIR, según el procedimiento descrito en 3.1.1.a. y 3.1.2, respectivamente.

**6.2.2.2. Estudio del entorno del Si y Al en los cementos
anhidros y sus productos de hidratación**

Con el fin de conocer los posibles cambios en el gel C-S-H formado en las pastas de cemento, se caracterizaron mediante ^{29}Si y ^{27}Al RMN (conforme a lo descrito en 3.1.7) los cementos anhidros y las pastas hidratadas en ausencia y presencia de SP2 a 16 horas de edad. Así mismo el cemento anhidro y las pastas hidratadas de CAC en presencia y ausencia de SP2 fueron estudiados mediante ^{27}Al RMN.

6.3. RESULTADOS

**6.3.1. Efecto de aditivos PCE en el proceso de hidratación de pastas
de cemento**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos por calorimetría de conducción isoterma para cada uno de los cementos estudiados en ausencia y en presencia de los cuatro aditivos superplastificantes.

**6.3.1.1. Cementos con similar composición química y
mineralógica y diferente finura**

Las curvas calorimétricas que presentan la evolución de la velocidad de desprendimiento de calor en función del tiempo correspondiente a la hidratación del CEM I 42,5R y CEM I 52,5R en ausencia y presencia de SP1, SP2, SP3 y SP4, se muestran en las Figuras 6.1 y 6.2, respectivamente. Los datos calorimétricos obtenidos a partir del análisis de estas curvas se presentan en la Tabla 6.1.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

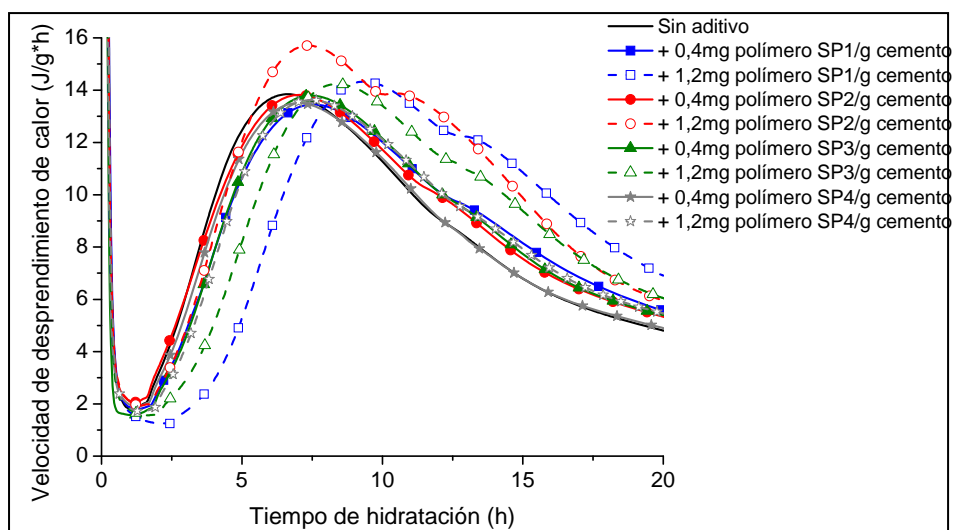


Figura 6.1. Curvas calorimétricas de las pastas de CEM I 42,5R

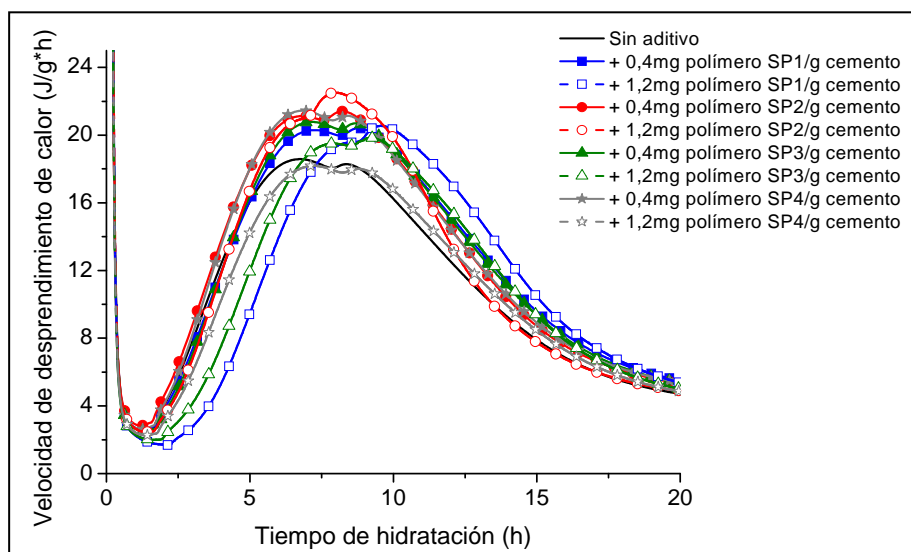


Figura 6.2. Curvas calorimétricas de las pastas de CEM I 52,5R

Los perfiles calorimétricos de los cementos CEM I 42,5R y CEM I 52,5R presentan una señal principal o máxima correspondiente al periodo de aceleración asociado a la precipitación masiva de los principales productos de reacción [gel C-S-H y $\text{Ca}(\text{OH})_2$] y un hombro que podría asociarse con la conversión de etringita a monosulfoaluminato (Jawed, J. *et al.* 1983) o a la precipitación retardada de productos de hidratación, en especial a una rehidratación del C_3A (Odler, I. 1998).

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Tabla 6.1. Resultados calorimétricos de las pastas de CEM I 42,5R y CEM I 52,5R

CEM I 42,5R	Tiempo de la señal máxima (h)	Velocidad máxima (J/g*h)	Calor total a 65 h (J/g)
Sin aditivo	6,7	13,9	253
0,4 mg SP1/g cemento	7,6	13,7	265
1,2 mg SP1/g cemento	9,4	14,3	280
0,4 mg SP2/g cemento	7,0	13,8	264
1,2 mg SP2/g cemento	7,4	15,7	285
0,4 mg SP3/g cemento	7,5	13,7	263
1,2 mg SP3/g cemento	8,4	14,2	270
0,4 mg SP4/g cemento	7,0	13,4	253
1,2 mg SP4/g cemento	7,5	13,7	264
CEM I 52,5R	Tiempo de la señal máxima (h)	Velocidad máxima (J/g*h)	Calor total a 65 h (J/g)
Sin aditivo	6,7	18,6	299
0,4 mg SP1/g cemento	7,2	20,4	333
1,2 mg SP1/g cemento	8,5	19,6	307
0,4 mg SP2/g cemento	6,8	21,1	332
1,2 mg SP2/g cemento	7,8	22,5	308
0,4 mg SP3/g cemento	7,1	20,7	331
1,2 mg SP3/g cemento	7,9	19,4	301
0,4 mg SP4/g cemento	6,8	21,6	334
1,2 mg SP4/g cemento	7,3	18,2	293

A través de las gráficas y los datos calorimétricos podemos observar en primer lugar que en ambos cementos la presencia de aditivos induce un retraso de la señal calorimétrica, siendo dicho retraso mayor, cuanto mayor es la dosificación del aditivo. En este sentido es el aditivo SP1, seguido de SP3, el que más retraso induce. Por otro lado, es SP2 el aditivo que más aumenta la intensidad de la señal máxima. Por su parte, la incorporación de 0,4 mg polímero/g cemento de los cuatro aditivos y de 1,2 mg polímero /g cemento de SP4 apenas modifican el perfil calorimétrico.

En el CEM I 42,5R la incorporación de 1,2 mg polímero/g cemento de SP1 produce los mayores alargamientos del periodo de inducción, con retrasos de aproximadamente 2,7 horas. En el CEM I 52,5R el retraso inducido por este aditivo es ligeramente menor

(aproximadamente 1,75 horas). La incorporación del aditivo SP2 en dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento en el CEM I 52,5R produce un incremento de la señal similar al inducido en el cemento de referencia.

La presencia de aditivos en las pastas de CEM I 42,5R, en ambas dosificaciones utilizadas, incrementa ligeramente el calor de hidratación (5 a 7 % aproximadamente), siendo este aumento mayor cuando se incorpora el aditivo SP2 (aumento del 12 %). En el CEM I 52,5R todos los aditivos producen, un ligero aumento del calor desprendido no existiendo diferencias significativas según el tipo de aditivo ni la dosificación (Tabla 6.1).

6.3.1.2. Cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles

Las Figuras 6.3 y 6.4 presentan, respectivamente, las curvas calorimétricas en función del tiempo correspondientes a la hidratación del CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R en ausencia y presencia de los aditivos empleados en este trabajo. Los datos calorimétricos obtenidos a partir del análisis de estas curvas calorimétricas se presentan en la Tabla 6.2.

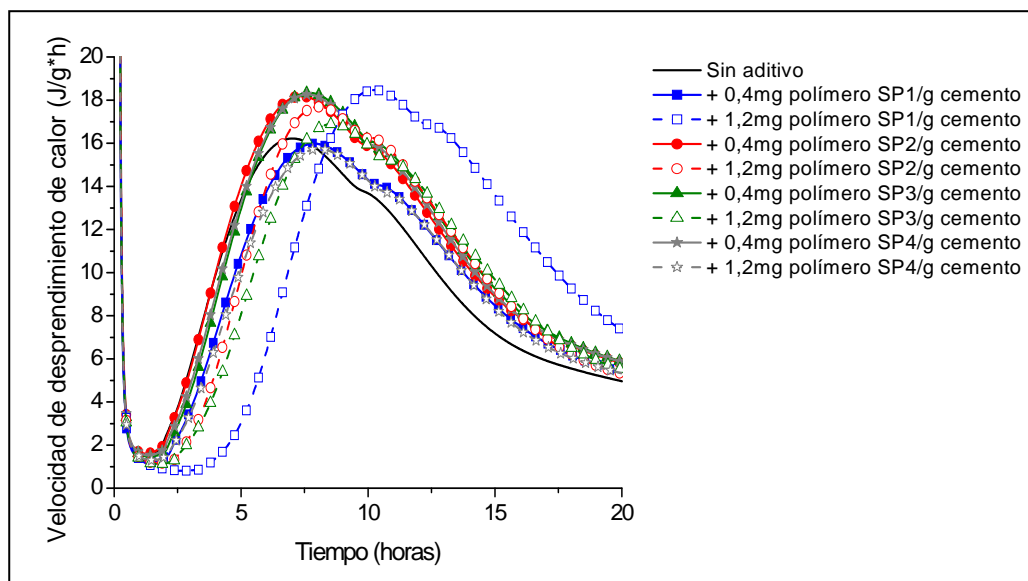


Figura 6.3. Curvas calorimétricas de las pastas de CEM I 52,5N/SR

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

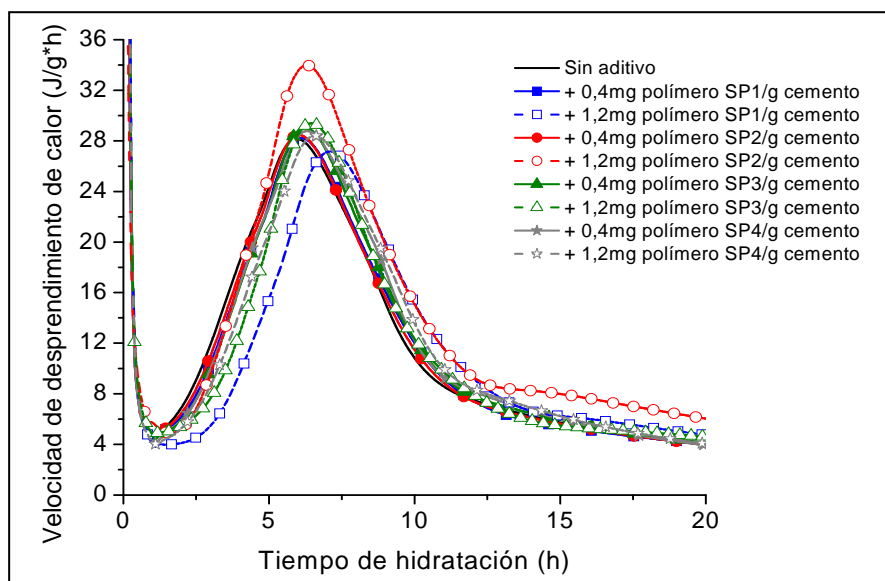


Figura 6.4. Curvas calorimétricas de las pastas de BL I 52,5R

Los curvas calorimétricas del cemento CEM I 52,5N/SR presentan similares perfiles a los observados en el CEM I 42,5R. Por su parte el cemento BL I 52,5R presenta tan solo una señal principal y no se observa la presencia del hombro detectado en los otros cementos Portland estudiados

En las pastas de CEM I 52,5N/SR, la presencia de todos los aditivos, retrasa el tiempo de la señal principal de hidratación, siendo este retraso mayor cuanto mayor es la dosificación de aditivo y ligeramente mayor que en el cemento de referencia, con un retraso máximo de 3 horas para SP1 en dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento. Además, en este cemento CEM I 52,5N/SR es también SP1 el aditivo que más aumenta la intensidad de la señal principal. La presencia de aditivos en estas pastas aumentó el calor de hidratación alrededor de un 11 a un 15 %, no existiendo diferencias significativas entre aditivos y dosificaciones.

En las pastas del cemento BL I 52,5R, tan solo el aditivo SP1 en dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento retrasa, de manera significativa, el tiempo del máximo (alrededor de 1 hora) de la señal calorimétrica principal. El aditivo SP2 es el único que

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

incrementa significativamente la intensidad de dicha señal. Por último, la presencia de los aditivos PCE apenas modifica el calor total a 65 horas (290 J/g sin aditivo), a excepción del SP2 en dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento, que se incrementa en un 25 %.

Tabla 6.2. Resultados calorimétricos de las pastas de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R

CEM I 52,5N/SR	Tiempo de la señal máxima (h)	Velocidad máxima (J/g*h)	Calor total a 65 h (J/g)
Sin aditivo	7,0	16,2	269
0,4 mg SP1/g cemento	7,9	16,0	272
1,2 mg SP1/g cemento	10,2	18,5	315
0,4 mg SP2/g cemento	7,4	18,2	308
1,2 mg SP2/g cemento	8,1	17,7	282
0,4 mg SP3/g cemento	7,6	18,2	309
1,2 mg SP3/g cemento	8,6	17,0	280
0,4 mg SP4/g cemento	7,6	18,2	308
1,2 mg SP4/g cemento	8,1	15,9	272
BL I 52,5R	Tiempo de la señal máxima (h)	Velocidad máxima (J/g*h)	Calor total a 65 h (J/g)
Sin aditivo	6,0	28,1	290
0,4 mg SP1/g cemento	6,1	28,5	294
1,2 mg SP1/g cemento	7,1	28,2	298
0,4 mg SP2/g cemento	6,0	28,2	294
1,2 mg SP2/g cemento	6,3	34,0	363
0,4 mg SP3/g cemento	6,2	29,1	297
1,2 mg SP3/g cemento	6,5	29,3	305
0,4 mg SP4/g cemento	6,3	28,6	295
1,2 mg SP4/g cemento	6,6	28,4	295

6.3.1.3. Cementos con diferentes adiciones minerales

Las curvas calorimétricas correspondientes a los cementos CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R en función del tiempo, se presentan en las Figuras 6.5, 6.6 y 6.7, respectivamente. Los datos calorimétricos se muestran en la Tabla 6.3.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

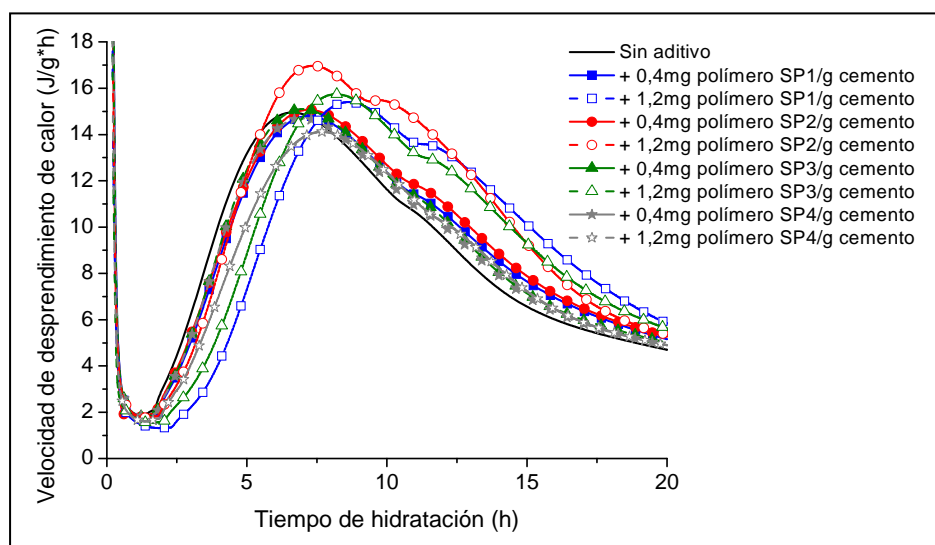


Figura 6.5. Curvas calorimétricas de las pastas de CEM II/AV 42,5R

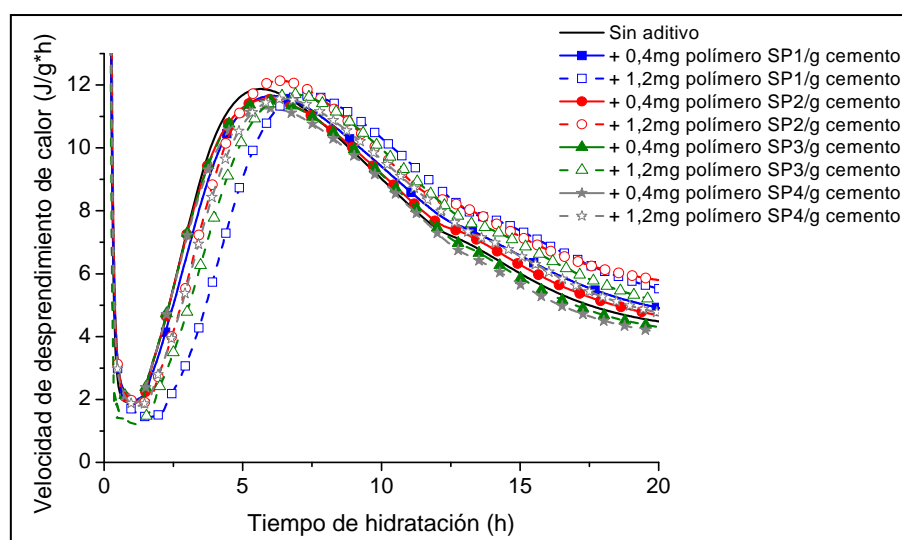


Figura 6.6. Curvas calorimétricas de las pastas de CEM II/BL 32,5R

Las curvas calorimétricas de los cementos CEM II/AV 42,5R y CEM II/BL 32,5R presentan un perfil semejante al observado en CEM I 42,5R. Por su parte, en las pastas del CEM II/BL 32,5R se puede observar una ligera aceleración de la señal máxima de la velocidad de flujo de calor, con respecto a CEM I 42,5R y CEM II/AV 42,5R y una intensidad menor de la señal principal. En todas las pastas de cemento, la incorporación de 0,4 mg polímero/g cemento de los cuatro aditivos y de

1,2 mg polímero/g cemento de SP4 apenas modifican el perfil calorimétrico. Sin embargo la incorporación de 1,2 mg polímero/g cemento de SP1 produce los mayores alargamientos del periodo de inducción, con retrasos de aproximadamente 2 horas para CEM II/AV 42,5R y 1,6 horas para CEM II/BL 32,5R.

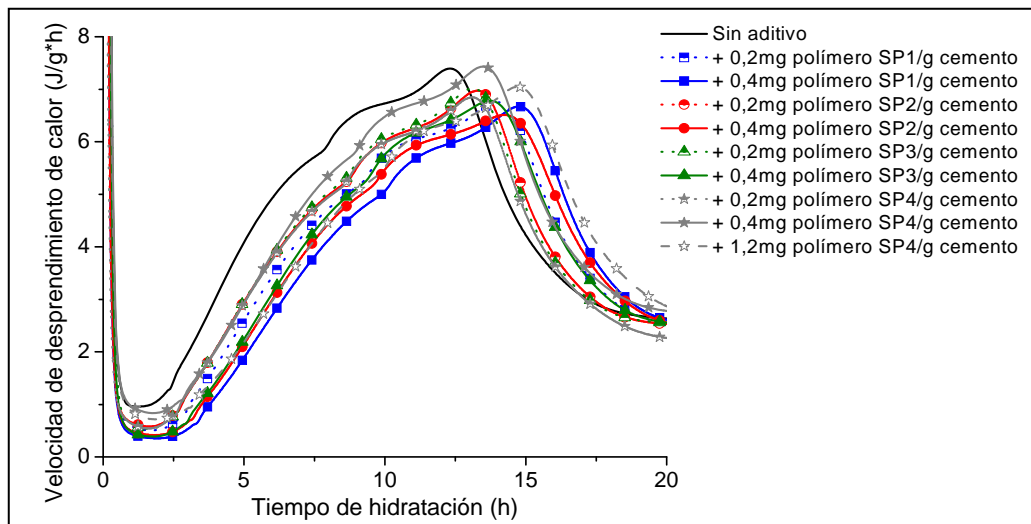


Figura 6.7. Curvas calorimétricas de las pastas de CEM III/B 32,5R

En el caso de las pastas de CEM III/B 32,5R se observa una curva calorimétrica con un perfil característico de un cemento con adición de escoria, con una sucesión de señales escalonadas correspondientes a la precipitación de productos de reacción y unos calores de reacción menores que para los otros tres cementos. En estas pastas, la incorporación del 0,2 mg polímero/g cemento de todos los aditivos producen un alargamiento de la señal calorimétrica de entre 0,7 y 1,6 horas. El mayor retraso del máximo de la señal de evolución de calor se produce con la incorporación de 0,4 mg polímero/g cemento de SP1 y 1,2 mg polímero/g cemento de SP4, siendo dicho retraso superior a 2 horas.

La incorporación del aditivo SP2 a dosificación del 1,2 mg polímero/g cemento a las pastas de CEM II/AV 42,5R y CEM II/BL 32,5R induce un ligero aumento del calor desprendido de alrededor de un 10 %. En las pastas de CEM III/B 32,5R el calor total desprendido a las 65 horas sin aditivo (157 J/g) permanece prácticamente constante para el aditivo SP4 a dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento, mientras que con los aditivos SP1, SP2 y SP3 ese calor es ligeramente menor que el de la pasta sin aditivo.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Tabla 6.3. Resultados calorimétricos de las pastas de CEM II/AV 42,5R,
CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R

CEM II/AV 42,5R	Tiempo de la señal máxima (h)	Velocidad máxima (J/g*h)	Calor total a 65 h (J/g)
Sin aditivo	6,6	14,9	254
0,4 mg SP1/g cemento	7,2	14,7	261
1,2 mg SP1/g cemento	8,6	15,4	271
0,4 mg SP2/g cemento	7,2	15,0	269
1,2 mg SP2/g cemento	7,3	16,9	282
0,4 mg SP3/g cemento	7,0	15,1	259
1,2 mg SP3/g cemento	8,2	15,7	274
0,4 mg SP4/g cemento	7,0	14,7	259
1,2 mg SP4/g cemento	7,7	14,1	254
CEM II/BL 32,5R	Tiempo de la señal máxima (h)	Velocidad máxima (J/g*h)	Calor total a 65 h (J/g)
Sin aditivo	5,5	11,8	225
0,4 mg SP1/g cemento	6,1	11,7	243
1,2 mg SP1/g cemento	7,3	11,6	247
0,4 mg SP2/g cemento	5,9	11,6	227
1,2 mg SP2/g cemento	6,4	12,1	251
0,4 mg SP3/g cemento	5,9	11,5	224
1,2 mg SP3/g cemento	6,8	11,7	243
0,4 mg SP4/g cemento	5,9	11,3	221
1,2 mg SP4/g cemento	6,3	11,6	221
CEM III/B 32,5R	Tiempo de la señal máxima (h)	Velocidad máxima (J/g*h)	Calor total a 65 h (J/g)
Sin aditivo	12,3	7,4	157
0,2 mg SP1/g cemento	14,0	6,7	140
0,4 mg SP1/g cemento	14,7	6,6	136
0,2 mg SP2/g cemento	13,3	6,9	140
0,4 mg SP2/g cemento	14,2	6,7	134
0,2 mg SP3/g cemento	13,2	7,0	140
0,4 mg SP3/g cemento	13,7	6,8	134
0,2 mg SP4/g cemento	13,1	6,8	135
0,4 mg SP4/g cemento	13,5	7,4	161
1,2 mg SP4/g cemento	14,8	6,8	157

6.3.1.4. Cementos con diferente composición mineralógica

La Figura 6.8 presenta las curvas calorimétricas de las pastas de CAC en presencia de aditivos PCE. Los datos calorimétricos obtenidos a partir del análisis de estas curvas calorimétricas se muestran en la Tabla 6.4.

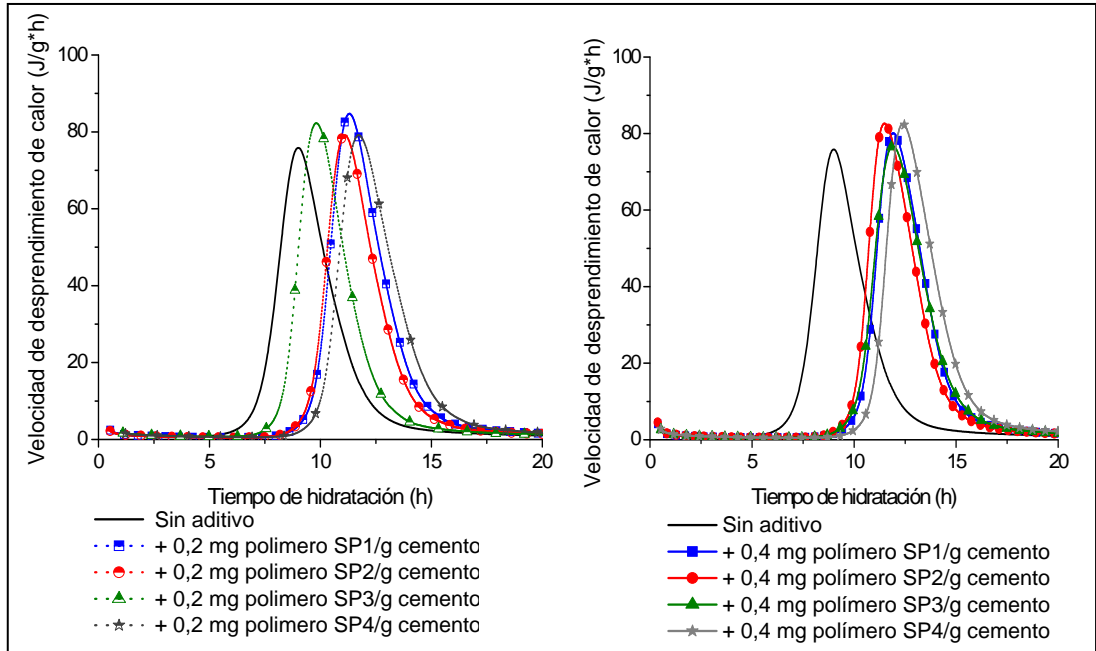


Figura 6.8. Curvas calorimétricas de las pastas de CAC.

Tabla 6.4. Resultados calorimétricos de las pastas de CAC

CAC	Tiempo de la señal máxima (h)	Velocidad máxima (J/g*h)	Calor total a 65 h (J/g)
Sin aditivo	9,0	75,5	252
0,2 mg SP1/g cemento	11,3	84,5	261
0,4 mg SP1/g cemento	12,5	80,0	260
0,2 mg SP2/g cemento	11,1	79,7	250
0,4 mg SP2/g cemento	11,8	82,8	251
0,2 mg SP3/g cemento	9,9	82,1	250
0,4 mg SP3/g cemento	12,0	78,2	256
0,2 mg SP4/g cemento	11,7	79,3	250
0,4 mg SP4/g cemento	12,4	74,1	259

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Las curvas calorimétricas de la hidratación del CAC presentan una única señal correspondiente a la precipitación masiva de productos de reacción, en este caso CAH_{10} , C_2AH_8 y AH_3 .

A través de los resultados obtenidos podemos observar que dosificaciones de 0,2 mg polímero/g cemento inducen un retraso en la señal calorimétrica principal de hasta 2 horas para todos los aditivos, incrementando ligeramente la intensidad de dicha señal. A dosificaciones de 0,4 mg polímero/g cemento, el tiempo del máximo de la señal principal sufre mayor retraso que a menores dosificaciones. Los aditivos SP1 y SP4 son, en este caso, los que más retraso inducen en la señal, con un alargamiento de más de 3 horas.

La incorporación de los aditivos en ambas dosificaciones a las pastas de CAC, prácticamente no afecta al calor de hidratación (Ver Tabla 6.4.).

6.3.2. Efecto de los aditivos en la mineralogía y en el entorno de Si y Al de los cementos anhidros y los productos de hidratación

El efecto de los aditivos basados en PCE en la mineralogía y en el entorno de Si y Al de los productos de hidratación se estudió en los cementos CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R (con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles), y el cemento CAC (con una composición mineralógica diferenciada). El aditivo seleccionado fue el SP2, en dosificación de 1,2 mg polímero/g de cemento, por ser el aditivo que en general producía un mayor incremento de la velocidad de evolución del calor y del calor desprendido (según los resultados obtenidos por calorimetría de conducción isoterma, apartado 6.3.1.).

6.3.2.1. Mineralogía de las pastas hidratadas

6.3.2.1.1. Difracción de Rayos X

Las Figuras 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12 muestran los difractogramas obtenidos para los cementos anhidros y las pastas de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR, BL I 52,5R y CAC, respectivamente. En cada figura se presenta el difractograma del cemento anhidro y de las pastas de cada cemento a las 4, 8 y 16 horas de hidratación, en ausencia y presencia del aditivo SP2.

En la Tabla 6.6 se muestran las fichas JCPDS empleadas en el análisis semicuantitativo de las fases analizadas, donde la línea de difracción seleccionada (2θ) para cada fase se eligió de forma que tuviese una elevada intensidad y no presentase solapamiento o interferencia con las líneas de difracción de otras fases. Las Tablas 6.7, 6.8, 6.9 y 6.10 presentan dicho análisis semicuantitativo para cada uno de los cementos analizados.

Tabla 6.6. JCPDS, 2θ e intensidad de las líneas de difracción.

Compuesto (notación)	JCPDS	2θ	Intensidad (%)
C₃S monoclinico (A)	13-0272	51,88°	40
B-C₂S (B)	33-0302	31,06°	20
C₃A (FA)	32-0149	33,16°	100
C₄AF (FF)	030-0226	12,19°	45
CaSO₄·2H₂O (G)	33-0311	11,58°	100
CH (P)	87-0674	18,05°	72
C₆As₃H₃₂ (E)	72-1652	9,06°	100
CA	70-0134	30,14°	100
FeO	75-1550	42,05°	100
CaTiO₃ (T)	42-0423	33,10°	100
Al(OH)₃	33-0018	18,28°	100
CAH₁₀	11-0204	6,17°	100
C₂AH₈	11-0205	8,25°	100
C₃AH₆	86-1310	17,26°	100

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO
EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

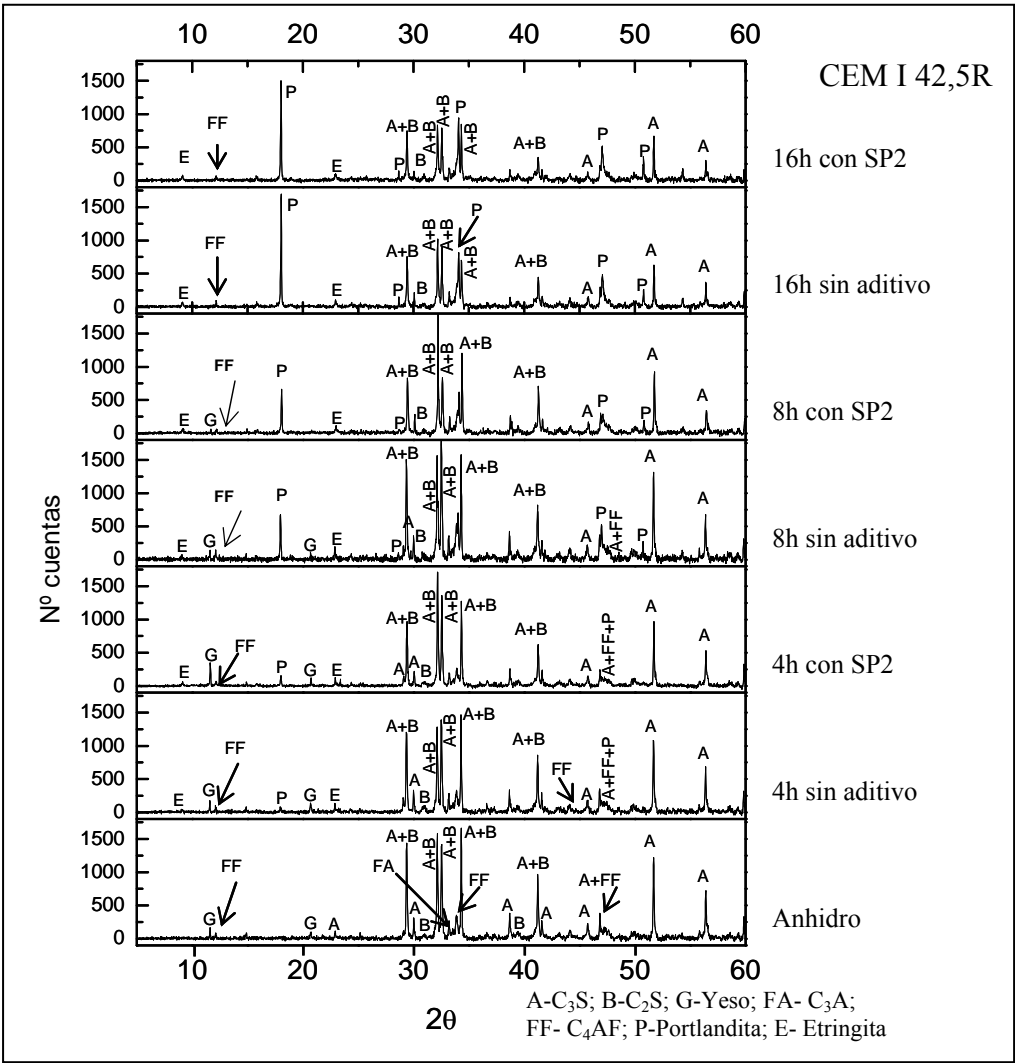


Figura 6.9. Difractogramas de la evolución de la hidratación del cemento CEM I 42,5R

Tabla 6.7. Análisis semicuantitativo de los difractogramas de CEM I 42,5R

Compuesto		C ₃ S	C ₂ S	CaSO ₄ ·2H ₂ O	C ₃ A	C ₄ AF	CH	C ₆ As ₃ H ₃₂
anhidro		++	0	+	+	0	-	-
4h	Sin aditivo	++	0	0	+	0	0	+
	Con SP2	++	0	0	+	0	0	+
8h	Sin aditivo	++	0	0	+	0	++	+
	Con SP2	++	0	-	+	0	++	+
16h	Sin aditivo	++	0	-	+	0	+++	+
	Con SP2	++	0	-	+	0	+++	+

(0) < 5%; (+) poco 5-30%; (++) moderado 30-50% ; (+++) abundante 50-100%

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

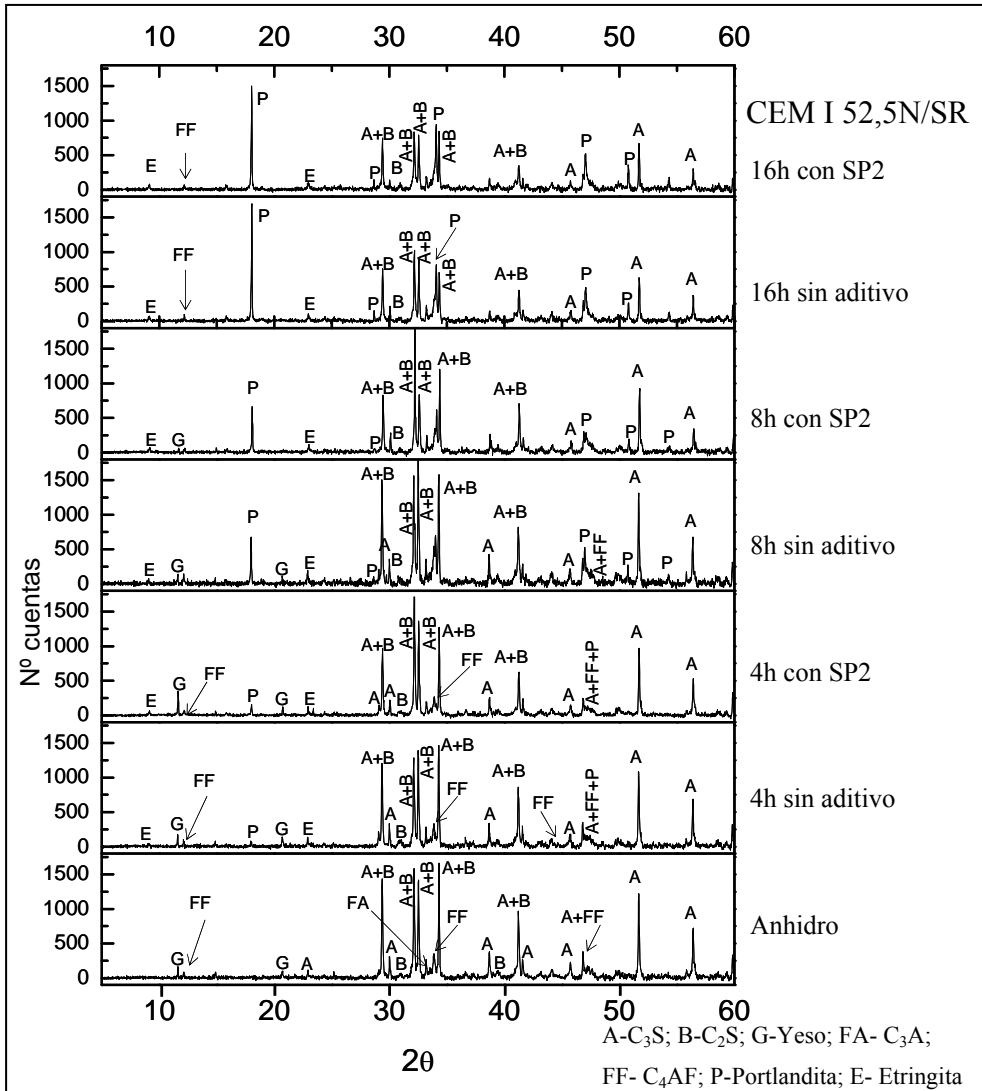


Figura 6.10. Difractogramas de la evolución de la hidratación del CEM I 52,5N/SR

Tabla 6.8. Análisis semicuantitativo de los difractogramas de CEM I 52,5N/SR

Compuesto		C ₃ S	C ₂ S	CaSO ₄ ·2H ₂ O	C ₃ A	C ₄ AF	CH	C ₆ As ₃ H ₃₂
anhidro		++	0	0	0	0	-	-
4h	Sin aditivo	++	0	0	0	0	-	0
	Con SP2	++	0	0	0	0	-	0
8h	Sin aditivo	++	0	0	0	0	++	0
	Con SP2	++	0	0	0	0	++	0
16h	Sin aditivo	++	0	-	0	0	+++	0
	Con SP2	++	0	-	0	0	++	0

(0) < 5%; (+) poco 5-30%; (++) moderado 30-50% ; (+++) abundante 50-100%

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO
EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

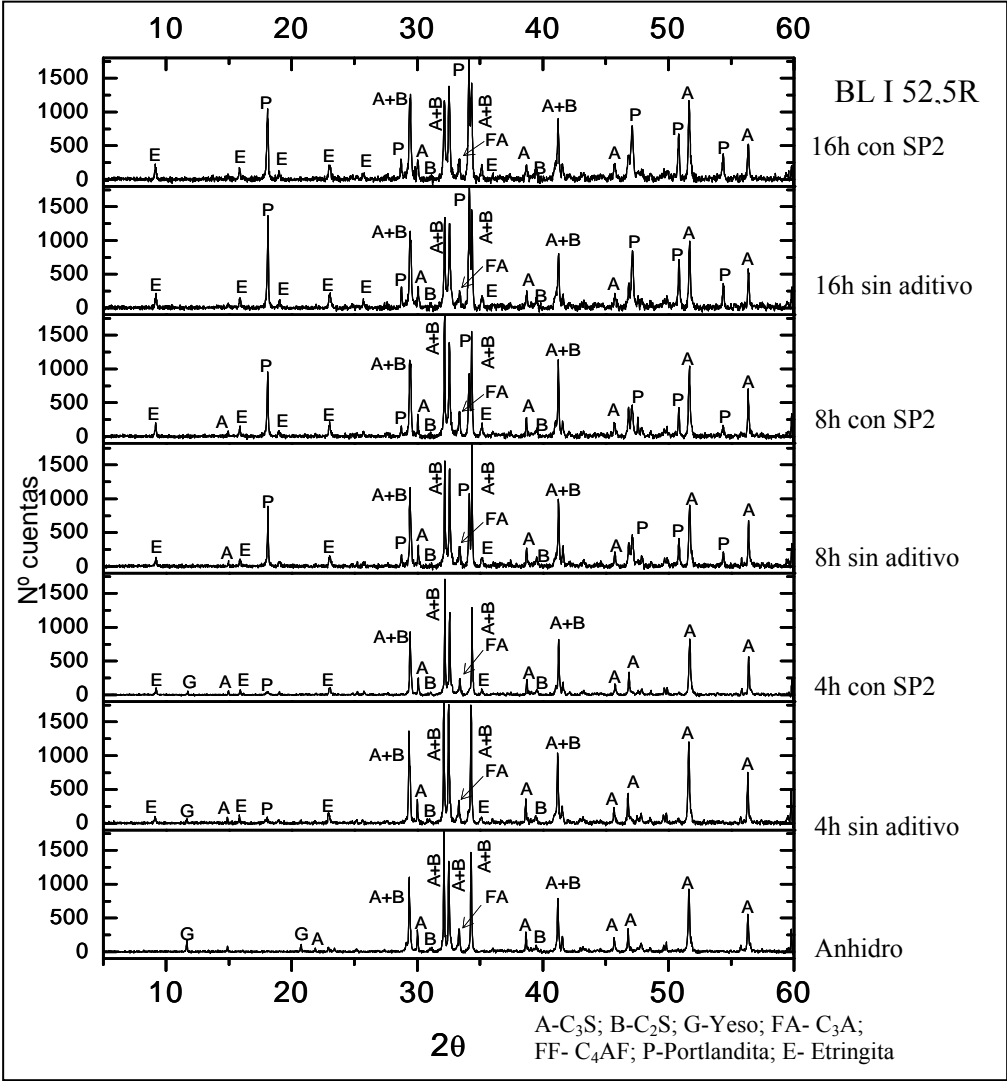


Figura 6.11. Difractogramas de la evolución de la hidratación del cemento BL I 52,5R

Tabla 6.9. Análisis semicuantitativo de los difractogramas de BL I 52,5R

Compuesto		C ₃ S	C ₂ S	CaSO ₄ ·2H ₂ O	C ₃ A	C ₄ AF	CH	C ₆ As ₃ H ₃₂
anhidro		++	0	+	+	-	-	-
4h	Sin aditivo	++	0	0	+	-	0	+
	Con SP2	++	0	0	+	-	0	+
8h	Sin aditivo	++	0	-	+	-	++	+
	Con SP2	++	0	-	+	-	++	+
16h	Sin aditivo	++	0	-	+	-	+++	+
	Con SP2	++	0	-	+	-	+++	+

(0) < 5%; (+) poco 5-30%; (++) moderado 30-50%; (+++) abundante 50-100%

En las Figuras 6.9, 6.10 y 6.11 y Tablas 6.7, 6.8 y 6.9 podemos observar, en los difractogramas de las pastas de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, y en el análisis de los mismos (Tablas 6.7, 6.8 y 6.9), que a las 4h de hidratación, las intensidades relativas de las líneas de difracción características de los principales compuestos anhidros (C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF y yeso) apenas se modifican. A las 8 horas, se identifican reflexiones que coinciden con los primeros productos de reacción cristalinos: portlandita y etringita. En el BL I 52,5R con un mayor contenido en C_3A , la formación de etringita y el consiguiente consumo de yeso se observa con claridad y mayor intensidad que en los otros dos cementos.

A las 16 horas de hidratación, la reflexión de la portlandita ($2\theta = 18,05^\circ$) en los difractogramas de las pastas de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, es la más intensa, acompañada de una disminución de las intensidades de las reflexiones más significativas del C_3S o alita ($2\theta = 32,22^\circ$ y $51,88^\circ$). Esta disminución no queda reflejada en Tabla 6.7 debido a los amplios rangos considerados. A 16 horas en CEM I 42,5R y CEM I 52,5N/SR y a 8 horas en BL I 52,5R, ya no se detecta yeso.

En general, se observa que la presencia del aditivo SP2 no modifica la mineralogía de las pastas de cemento hidratadas, con respecto a las pastas sin aditivo, dado que los productos de reacción formados, a todas las edades estudiadas, no sufren variaciones significativas.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

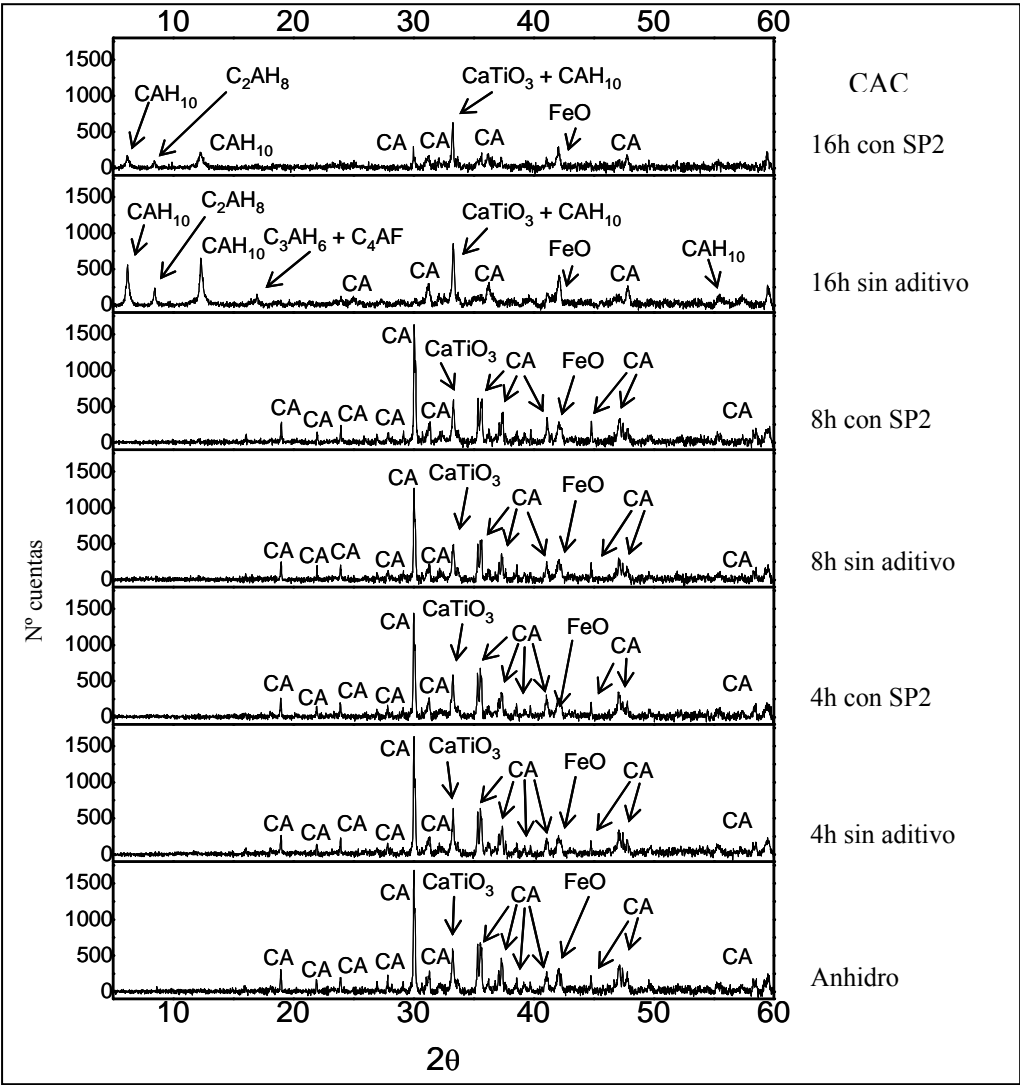


Figura 6.12. Difractogramas de la evolución de la hidratación del cemento CAC

Tabla 6.10. Análisis semicuantitativo de los difractogramas de CAC

Compuesto		CA	Al(OH) ₃	FeO	CaTiO ₃	CAH ₁₀	C ₂ AH ₈	C ₃ AH ₆
anhidro		+++	-	+	++	-	-	-
4h	Sin aditivo	+++	-	+	++	-	-	-
	Con SP2	+++	-	+	++	-	-	-
8h	Sin aditivo	+++	-	+	++	0	0	-
	Con SP2	+++	-	+	++	0	0	-
16h	Sin aditivo	+	-	++	+++	+	0	0
	Con SP2	+	-	++	+++	++	+	-

(0) < 5%; (+) poco 5-30%; (++) moderado 30-50% (+++) abundante 50-100%

En el difractograma del CAC anhidro se observan las reflexiones características del aluminato monocálcico (CA) y FeO ($2\theta = 42,05^\circ$). Asimismo se observa una señal a ($2\theta = 33,10^\circ$) correspondiente a la presencia de CaTiO_3 . A las edades de 4 horas y 8 horas, apenas se observan cambios en los difractogramas y es a las 16 horas cuando se perciben cambios evidentes, con reflexiones inequívocas de la presencia de los hidratos hexagonales CAH_{10} ($2\theta = 6,17^\circ$ y $12,43^\circ$) y C_2AH_8 ($2\theta = 8,25^\circ$), junto con una disminución muy acusada de la intensidad de las líneas de difracción características del CA ($2\theta = 30,14^\circ$) (Vázquez, T. *et al.* 1976; Blanco, M.T. *et al.* 1992; Garcés, P. *et al.* 1997). Además, se observa una reflexión a $2\theta = 17,10^\circ$ que podría asignarse a la presencia de C_3AH_6 y/o C_4AF . Las líneas de difracción del FeO y CaTiO_3 presentan una intensidad relativa mayor (Tabla 6.10), debido a que son compuestos cristalinos que no se hidratan y permanecen inalterados durante la hidratación. La presencia de compuestos de tipo AH_3 ($2\theta = 18,28^\circ$) no puede ser confirmada por DRX debido probablemente a su baja cristalinidad a estas edades.

A 16 horas de hidratación, la presencia del aditivo SP2 produce un retraso evidente en el proceso de hidratación del CAC, ya que la intensidad de las señales correspondientes a la presencia de CAH_{10} y C_2AH_8 es claramente inferior a la observada, a igual edad, en la pasta sin aditivo.

6.3.2.1.2. FTIR

Las Figuras 6.13, 6.14 y 6.15 muestran los espectros IR de los cementos anhidros y de las pastas de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, a las 4, 8 y 16 horas de hidratación, en ausencia y presencia de SP2.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO
EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

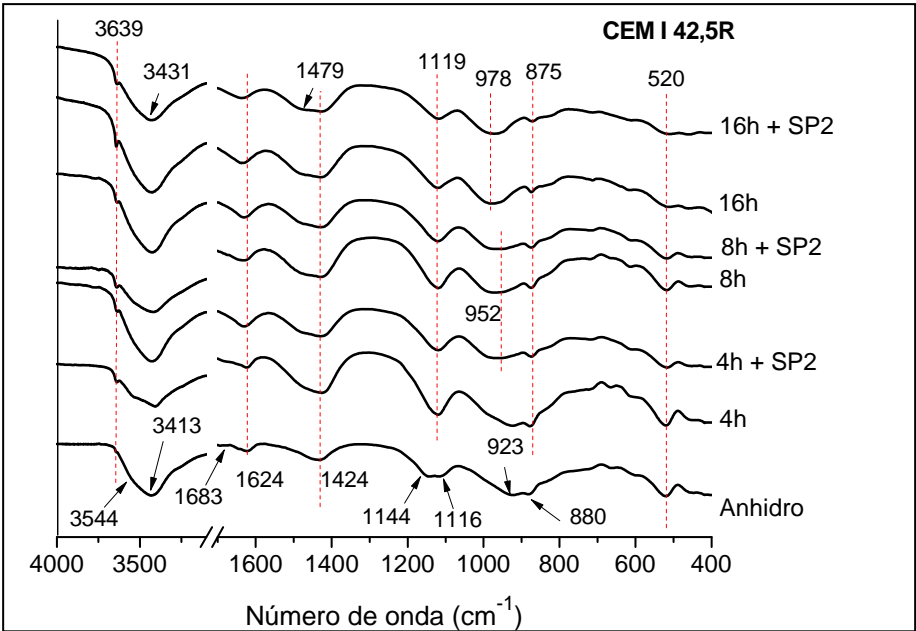


Figura 6.13. Espectros IR del CEM I 42,5R anhidro y de las pastas hidratadas.

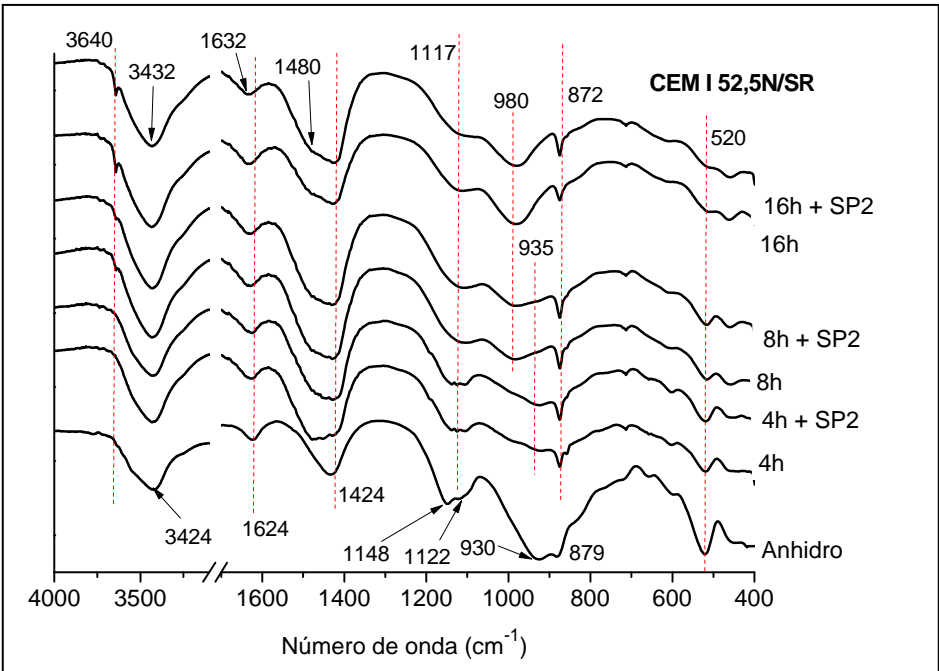


Figura 6.14. Espectros IR del CEM I 52,5N/SR anhidro y de las pastas hidratadas.

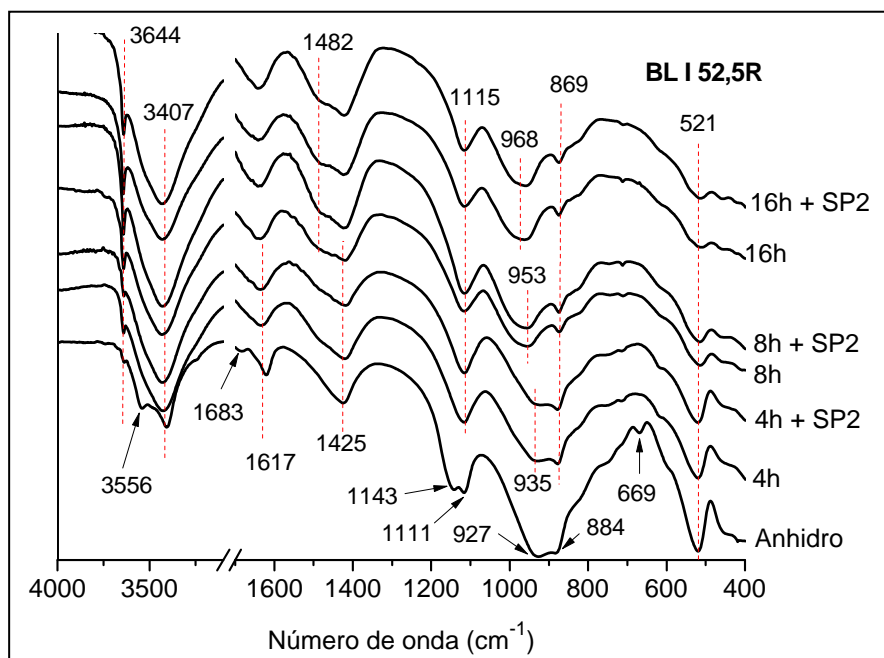


Figura 6.15. Espectros IR del CEM I 52,5N/SR anhidro y de las pastas hidratadas.

Los resultados obtenidos a través de espectroscopía IR confirman lo ya descrito por DRX. El análisis de los espectros IR (Figuras 6.13, 6.14 y 6.15) muestra que la presencia del aditivo SP2 en las pastas de cemento de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R no induce cambios significativos, con respecto a las pastas hidratadas en ausencia del mismo.

La evolución de los espectros IR de los cementos con el tiempo de curado (de 4 a 16 horas) se debe al progreso de la hidratación. En los espectros IR de las pastas hidratadas, tanto en ausencia como en presencia de SP2, se observa la aparición de una banda aguda a aproximadamente 3640 cm^{-1} que corresponde con la tensión asimétrica ν_3 de los grupos OH^- de la portlandita.

La banda ancha hacia $923\text{-}930\text{ cm}^{-1}$, presente en los espectros IR de los cementos anhidros, y asignable a la vibración de tensión asimétrica ν_3 del enlace (Si-O) de los silicatos (fundamentalmente del C_3S y/o alita), se va desplazando a mayores valores de número de onda (cercanos a 978 cm^{-1}), según progresa la hidratación de los cementos.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Este desplazamiento está asociado con la formación del gel C-S-H. Cuanto mayor es el desplazamiento de esta señal, mayor es la polimerización del gel formado (Yu, P. *et al.* 1999; Puertas F., *et al.* 2005). Esta formación del gel C-S-H se confirma también con el debilitamiento progresivo de la absorción ν_4 (O-Si-O) a 520 cm^{-1} asignado a las fases alita y belita.

Por otra parte, en los tres grupos de espectros se constata que a medida que aumenta el tiempo de hidratación, en el rango $1.132\text{--}1.149\text{ cm}^{-1}$ y $1.098\text{--}1.121\text{ cm}^{-1}$, las bandas asociadas a la vibración de tensión asimétrica de los grupos sulfato ν_3 (SO_4^{2-}) del yeso, desaparecen progresivamente, observándose la presencia de una banda hacia 1.115 cm^{-1} correspondiente a la vibración ν_3 del grupo SO_4^{2-} de la etringita (Taylor, H.F.W. 1978, Puertas, F. *et al.* 2005). La desaparición de las bandas asociadas a los sulfatos del yeso, es más evidente, en los espectros IR de las pastas de CEM I 42,5R y BL I 52,5R.

Además, en los espectros IR del CEM I 42,5R y BL I 52,5R el hombro a $3544\text{--}3556\text{ cm}^{-1}$ (tensión simétrica ν_1 de los grupos hidroxilos) asociado a la presencia de yeso, desaparece con el tiempo de hidratación, siendo esta desaparición más evidente en la pasta del cemento BL I 52,5R lo que indica que el yeso se está consumiendo más rápidamente que en el CEM I 42,5R (Vázquez, T, 1975; Vázquez-Moreno, T. y Blanco-Varela, M.T. 1981). Estos resultados coinciden con lo observado y descrito previamente por DRX.

Por último, en el rango comprendido entre $1.420\text{--}1.480\text{ cm}^{-1}$ aparecen las bandas de vibración de mayor intensidad debidas a los grupos carbonatos. Con el tiempo de hidratación la banda ancha presente en el espectro del cemento anhidro se va resolviendo en dos máximos, que se asignan a vibraciones ν_3 de grupos carbonatos de calcita y otros carbonatos cálcicos (aragonito o vaterita) de baja cristalinidad. Estos carbonatos se forman por meteorización (interacción del CO_2 ambiental con las fases anhidras e hidratadas del cemento) (Vazquez, T. 1975). Además se observa una señal a 875 cm^{-1} que corresponde a la deformación fuera del plano ν_2 del CO_3^{2-} debido a la carbonatación de las muestras (Delgado, A.H. *et al.* 1996).

La Figura 6.16 muestra los espectros IR del CAC anhidro y de las pastas hidratadas a 4, 8 y 16 horas, en ausencia y presencia de 0,4 mg polímero SP2/g cemento.

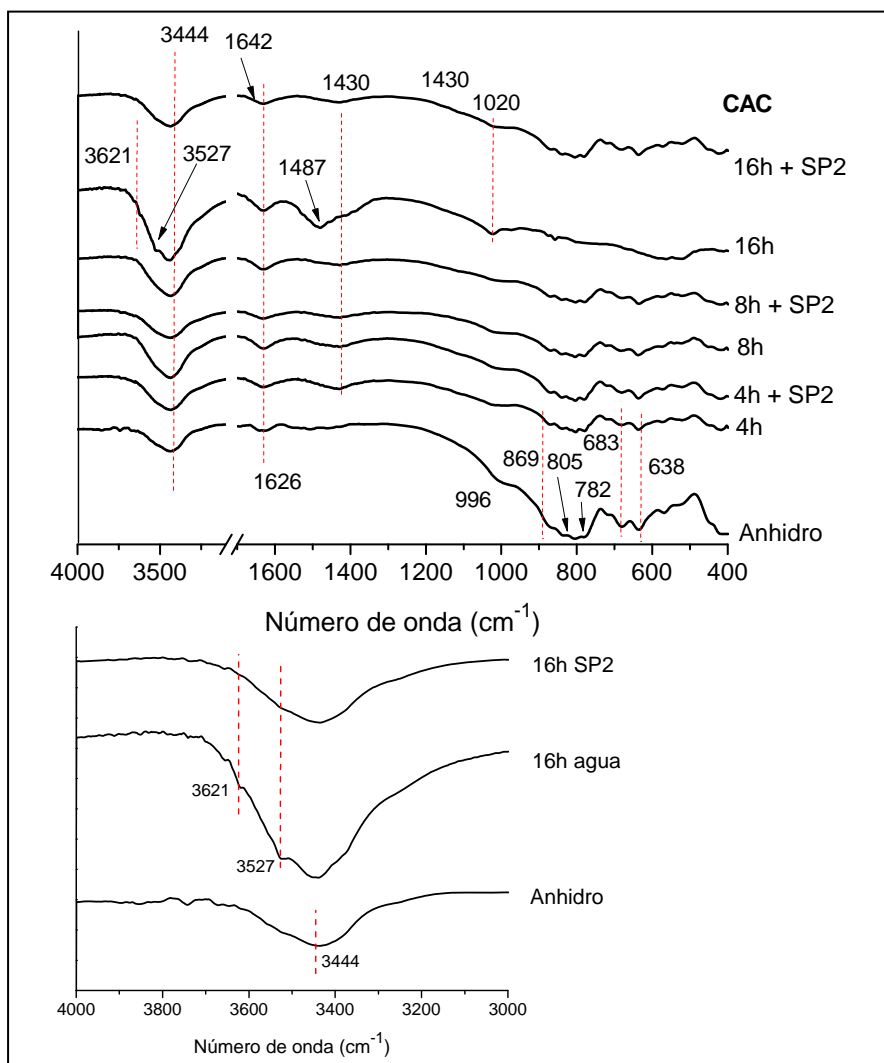


Figura 6.16. Espectros IR del CAC anhidro y de las pastas hidratadas

De nuevo, los resultados obtenidos por espectroscopía IR, confirman los resultados obtenidos por DRX. En primer lugar, los espectros IR de las pastas de CAC hidratadas a 4 y 8 horas no presentan cambios significativos con respecto al cemento anhidro (ver Figura 4.6), a excepción del incremento de la intensidad de las señales en la región 3.650-3.400 cm^{-1} (región de vibración de los grupos OH), y a la aparición de una

vibración a 1430 cm^{-1} , que se asigna como debida a una vibración de tensión asimétrica ν_3 , de carbonatos formados por meteorización de las pastas. A estas edades de hidratación, no se observan otras diferencias en los espectros IR de las pastas hidratadas con agua y con aditivo SP2.

Sin embargo, a las 16 horas se observan diferencias claras en los espectros IR del cemento hidratado sin y con aditivo SP2. En el espectro de las pastas hidratadas con agua, la absorción a 3.527 cm^{-1} (vibración de tensión ν_1) que se asigna a los grupos O-H de productos de hidratación y la situada en 1.020 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión Al-O de la gibbsita (AH_3) se presentan más intensas, que en el espectro IR de pastas hidratadas con SP2. Esto está indicando un mayor grado de hidratación en las pastas sin aditivo (Vázquez, T. *et al.* 1976; Vázquez-Moreno, T. y Blanco-Varela, M.T. 1981; Fernández Carrasco, L. 2000; Fernández-Carrasco L. *et al.* 2008).

Además en el espectro IR de la pasta sin aditivo, a esta misma edad, se aprecian también dos hombros a 3.620 y 3.670 cm^{-1} , el primero asignable de nuevo al AH_3 y el segundo a compuestos de tipo C_2AH_8 (Fernández Carrasco, L. 2000; Sánchez Herrero, M.J. 2010). En el espectro IR de la pasta hidratada con agua se observa una señal a 1.487 cm^{-1} asignable a carbonato cálcico probablemente en forma de aragonito (Vázquez, T. *et al.* 1976).

Por último, destacar que las vibraciones características del Al_T ($850\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) y al Al_O ($600\text{-}525\text{ cm}^{-1}$) correspondientes a los aluminios anhidros del CAC (ver 4.4.2.2.), pierden intensidad de una forma más evidente en los espectros IR de las pastas hidratadas con agua, confirmando nuevamente que la hidratación es más intensa en estas pastas, que en las pastas con el aditivo SP2.

6.3.2.2. Estudio del entorno del Si y Al en los cementos anhidros y sus productos de hidratación

En la Figura 6.17 se muestran los espectros de ^{29}Si RMN MAS del CEM I 42,5R anhidro e hidratado (tras 16 horas) en ausencia y presencia de aditivo. En estas figuras se presenta la deconvolución realizada sobre las señales de los espectros.

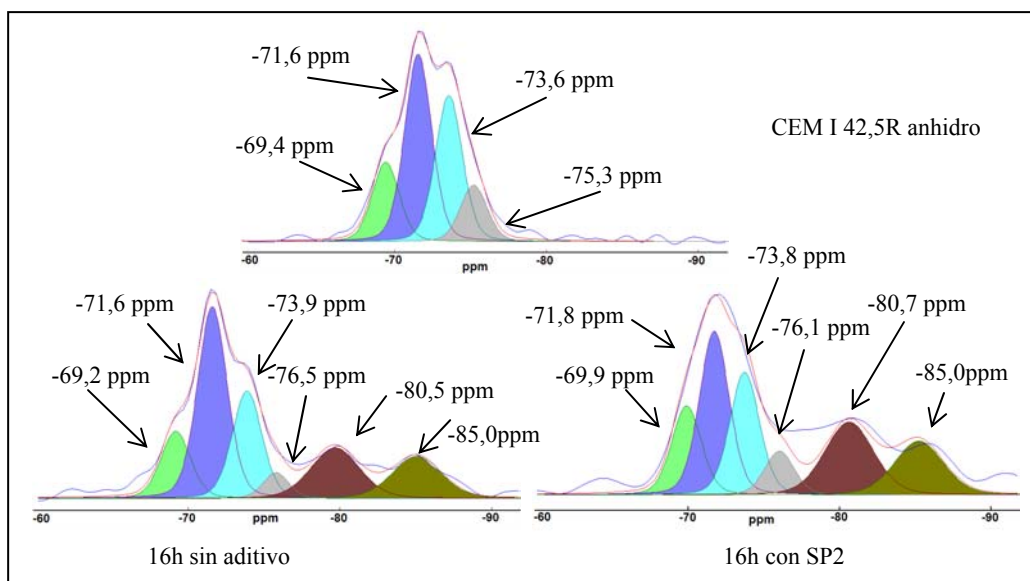


Figura 6.17. Espectros ^{29}Si RMN MAS de CEM I 42,5R y sus pastas

El espectro de ^{29}Si RMN MAS del CEM I 42,5R anhidro presenta una señal ancha entre -60 y -80 ppm, asignable a los entornos del Si en la fase alita, y que se presenta poco definida, debido, muy probablemente, a la presencia de impurezas en su estructura (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} etc). A través del ajuste matemático se determinan cuatro señales correspondientes al Si en coordinación tetraédrica y que se asignan a tetraedros SiO_4^{4-} monoméricos Q^0 de esta fase (-69,4, -71,6, -73,6 y -75,3 ppm) (Cong, X., y Kirkpatrick, R. J. 1993a; Andersen, M.D. *et al.* 2004; Brunet, F. *et al.* 2009). La presencia de belita en la muestra, se vería confirmada por la presencia en el espectro de una banda bien definida y estrecha a -71,3 ppm, pero debido a la superposición con las señales de la alita, no es asignable inequívocamente.

En los espectros de ^{29}Si RMN MAS de las pastas hidratadas a las 16 horas de hidratación se aprecian dos nuevas señales a aproximadamente -80,5 ppm y -85,0 ppm, que se asignan, a unidades Q^1 y Q^2 del gel C-S-H respectivamente (Cong, X. y Kirkpatrick, R. 1996). Las unidades Q^1 se corresponden con dímeros aislados o a tetraedros de SiO_4^{4-} de final de cadena. Las unidades Q^2 están presentes como grupos intermedios de cadena (ver Figura 1.7) (Richardson, I.G. *et al.* 1992, 1993).

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO
EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

La Tabla 6.11 presenta los datos obtenidos a partir del análisis de la deconvolución de los espectros de ^{29}Si RMN MAS de CEM I 42,5R.

Tabla 6.11. Datos obtenidos del análisis de los espectros ^{29}Si RMN-MAS de CEM I 42,5R anhidro y sus pastas a 16 horas

	Q ⁰				Q ¹	Q ²
Cemento anhidro	-69,4 ppm W = 2,0 I = 17,2%	-71,6 ppm W = 2,0 I = 39,8%	-73,6 ppm W = 2,0 I = 31,7%	-75,3 ppm W = 2,0 I = 11,3%		
16 h sin aditivo	-69,2 ppm W = 2,3 I = 11,8%	-71,6 ppm W = 2,3 I = 39,0%	-73,9 ppm W = 2,3 I = 21,6%	-76,5 ppm W = 2,3 I = 3,8%	-80,5 ppm W = 3,8 I = 14,2%	-85,0 ppm W = 3,8 I = 9,7%
16 h con SP2	-69,6 ppm W = 2,3 I = 14,2%	-71,8 ppm W = 2,3 I = 26,2%	-73,8 ppm W = 2,3 I = 19,6%	-76,1 ppm W = 2,3 I = 6,9%	-80,7 ppm W = 3,8 I = 19,1%	-85,0 ppm W = 3,8 I = 14,0%

W=anchura de la señal; I= area de la señal

Las Figuras 6.18 y 6.19 presentan los espectros ^{29}Si RMN MAS de los cementos y pastas de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, respectivamente. Los datos obtenidos del análisis de dichos espectros se presentan en las Tablas 6.12 y 6.13.

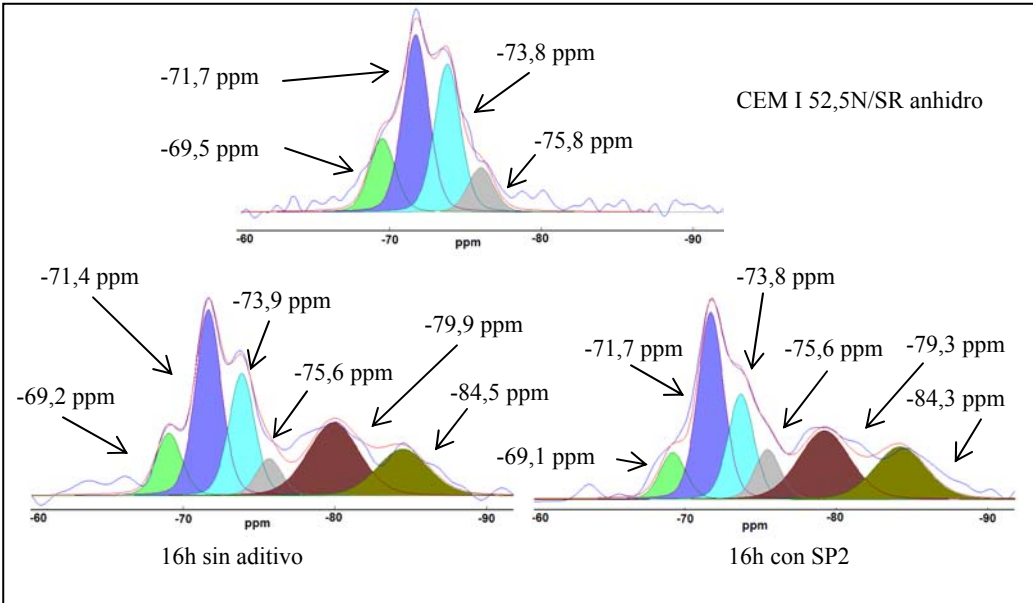


Figura 6.18. Espectros ^{29}Si RMN MAS de CEM I 52,5N/SR y sus pastas

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

A través de la Figura 6.18, se puede observar que los espectros ^{29}Si RMN MAS del CEM I 52,5N/SR y CEM I 42,5R son muy similares; presentando las mismas señales, tanto en los cementos anhidros como en las pastas.

Tabla 6.12. Datos obtenidos del análisis de los espectros ^{29}Si RMN MAS
de CEM I 52,5N/SR anhidro y sus pastas a 16 horas

	Q^0				Q^1	Q^2
Cemento anhidro	-69,5 ppm W = 2,1 I = 14,7%	-71,7 ppm W = 2,1 I = 42,6%	-73,8 ppm W = 2,1 I = 33,0%	-75,8 ppm W = 2,1 I = 9,7%		
16 h sin aditivo	-69,2 ppm W = 2,0 I = 9,8%	-71,7 ppm W = 2,0 I = 29,1%	-73,9 ppm W = 2,0 I = 19,8%	-75,6 ppm W = 2,0 I = 5,3%	-79,9 ppm W = 4,0 I = 21,5%	-84,5 ppm W = 4,0 I = 14,5%
16 h con SP2	-69,1 ppm W = 2,0 I = 7,9%	-71,7 ppm W = 2,0 I = 30,0%	-73,8 ppm W = 2,0 I = 16,7%	-75,6 ppm W = 2,0 I = 7,7%	-79,3 ppm W = 4,0 I = 21,4%	-84,3 ppm W = 4,0 I = 16,3%

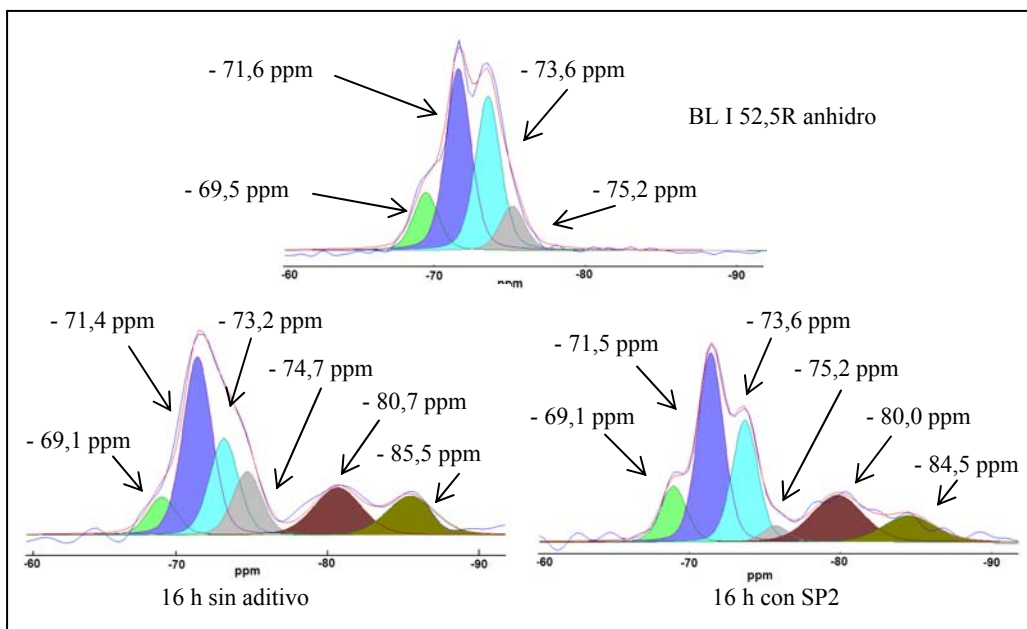


Figura 6.19. Espectros ^{29}Si RMN MAS de BL I 52,5R y sus pastas

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO
EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Tabla 6.13. Datos obtenidos del análisis de los espectros ²⁹Si RMN MAS
de BL I 52,5R anhidro y sus pastas a 16 horas

	Q ⁰				Q ¹	Q ²
Cemento anhidro	-69,5 ppm W = 1,8 I = 13,6%	-71,6 ppm W = 1,8 I = 39,5%	-73,6 ppm W = 1,8 I = 36,4%	-75,2 ppm W = 1,8 I = 10,5%		
16 h sin aditivo	-69,1 ppm W = 2,2 I = 7,3%	-71,4 ppm W = 2,2 I = 34,4%	-73,2 ppm W = 2,2 I = 18,7%	-74,7 ppm W = 2,2 I = 12,3%	-80,7 ppm W = 3,8 I = 15,0%	-85,5 ppm W = 3,8 I = 12,4%
16 h con SP2	-69,1 ppm W = 1,9 I = 11,2%	-71,5 ppm W = 1,9 I = 35,4%	-73,7 ppm W = 1,9 I = 20,7%	-75,0 ppm W = 1,9 I = 5,1%	-80,2 ppm W = 4,0 I = 17,6%	-84,5 ppm W = 4,0 I = 10,0%

Las Figuras 6.20, 6.21, 6.22 muestran los espectros ²⁷Al RMN MAS de los cementos CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, respectivamente. Las Tabla 6.14, 6.15 y 6.16 presentan los datos obtenidos del análisis de dichos espectros.

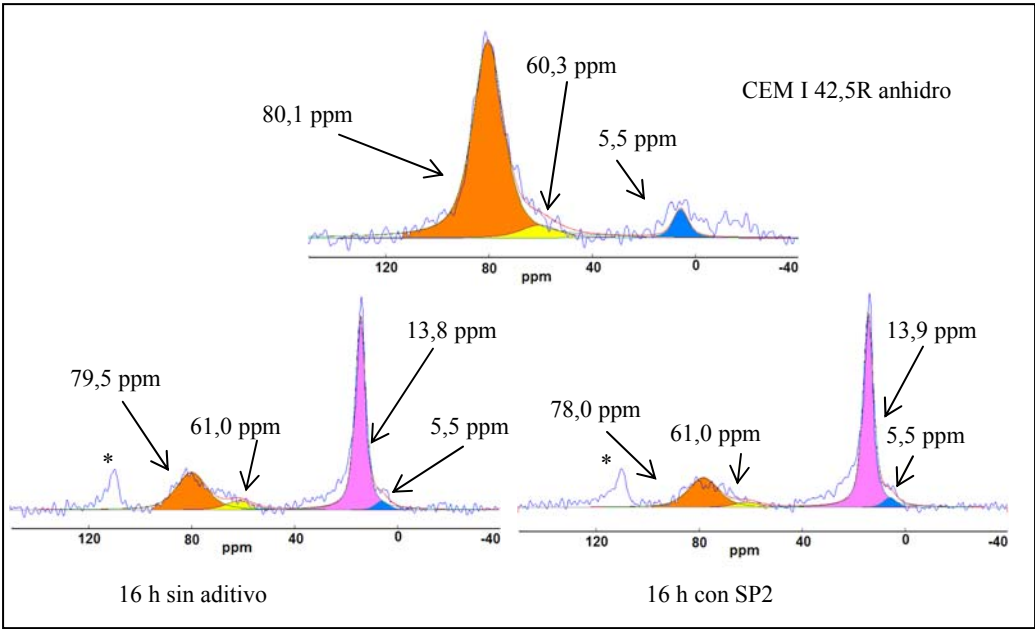


Figura 6.20. Espectros ²⁷Al RMN MAS de CEM I 42,5R y sus pastas (*bandas laterales de rotación)

El espectro de ²⁷Al RMN MAS del CEM I 42,5R anhidro presenta una banda ancha con centro en 80 ppm y que se corresponde con el aluminio en coordinación tetraédrica del

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

C_3A y el C_4AF , y una segunda banda a 60 ppm que corresponde con el Al_T incorporado en la alita o belita (Skibsted, J. *et al.* 1993; Kirpatrick, R.J. y Cong, X.D. 1994; Mackenzie, K.J.D. y Smith, M.E. 2002; Andersen, M.D. *et al.* 2006). Además, se observa una pequeña señal alrededor de 5 ppm que puede deberse al aluminio octaédrico de la fase C_4AF y a un pequeño porcentaje de aluminatos hidratados formados por meteorización del cemento anhidro (Kirpatrick, R.J. y Cong, X.D. 1994).

En los espectros de las pastas hidratadas se observa una señal intensa alrededor de 13,8 ppm correspondiente al aluminio octaédrico de la etringita y se mantiene la señal a 5 ppm. En la región del aluminio tetraédrico se produce un descenso evidente de la señal a 80 ppm.

Tabla 6.14. Datos obtenidos del análisis de los espectros ^{27}Al RMN MAS
de CEM I 42,5R anhidro y sus pastas a 16 horas

	Al_T		Al_O	
Cemento anhidro	80,1 ppm $W = 14,2$ $I = 86,7\%$	60,3 ppm $W = 17,0$ $I = 6,9\%$		5,5 ppm $W = 7,0$ $I = 6,3\%$
16 h sin aditivo	79,5 ppm $W = 14,0$ $I = 30,6\%$	61,0 ppm $W = 12,0$ $I = 6,6\%$	13,8 ppm $W = 4,9$ $I = 59,3\%$	5,5 ppm $W = 6,0$ $I = 3,4\%$
16 h con SP2	78,0 ppm $W = 14,2$ $I = 26,7\%$	61,0 ppm $W = 12,0$ $I = 4,1\%$	13,9 ppm $W = 4,9$ $I = 65,0\%$	5,5 ppm $W = 6,0$ $I = 4,2\%$

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO
EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

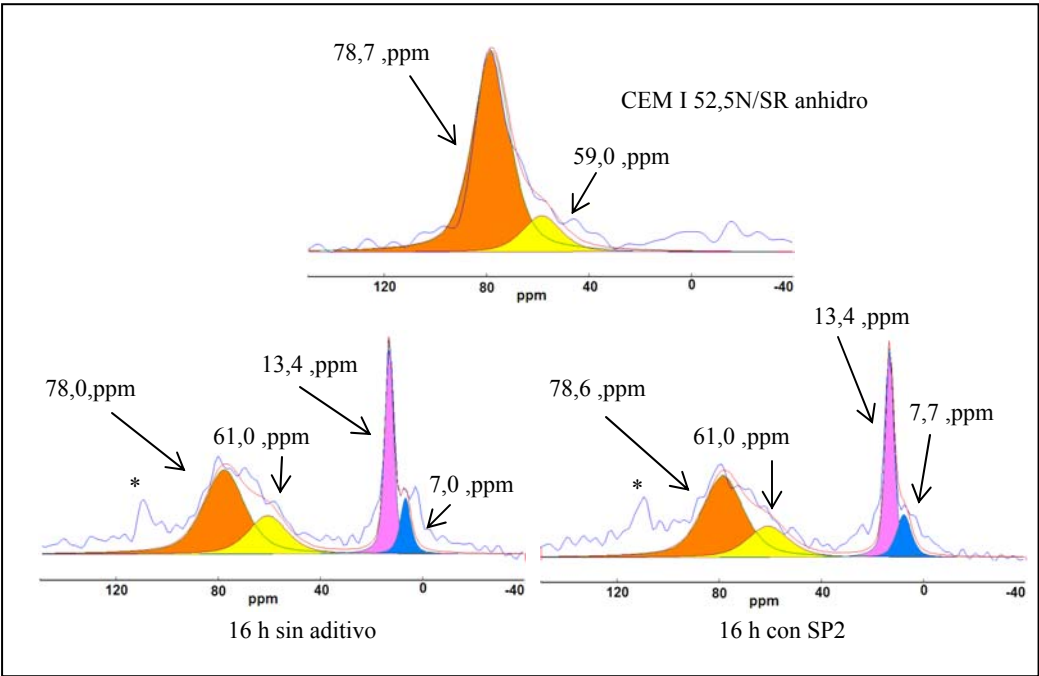


Figura 6.21. Espectros ^{27}Al RMN MAS de CEM I 52,5N/SR y sus pastas (*bandas laterales de rotación)

Tabla 6.15. Datos obtenidos del análisis de los espectros ^{27}Al RMN MAS de CEM I 52,5N/SR anhidro y sus pastas a 16 horas

	Al_T		Al_O	
Cemento anhidro	78,7 ppm $W = 17,0$ $I = 83,9\%$	59,0 ppm $W = 18,0$ $I = 16,1\%$		
16 h sin aditivo	78,0 ppm $W = 19,0$ $I = 45,9\%$	61,0 ppm $W = 18,0$ $I = 20,0\%$	13,4 ppm $W = 4,0$ $I = 25,5\%$	7,0 ppm $W = 5,0$ $I = 8,6\%$
16 h con SP2	78,6 ppm $W = 19,0$ $I = 46,7\%$	61,0 ppm $W = 19,0$ $I = 18,0\%$	13,4 ppm $W = 4,0$ $I = 26,0\%$	7,7 ppm $W = 7,0$ $I = 9,3\%$

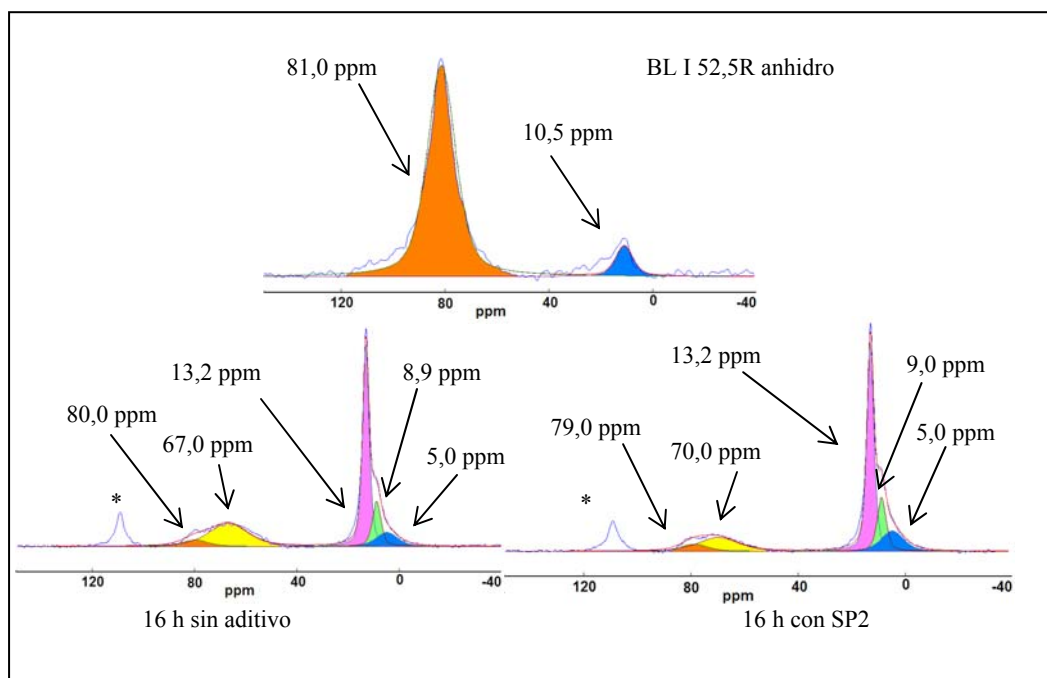


Figura 6.22. Espectros ^{27}Al RMN MAS de BL I 52,5R y sus pastas (*bandas laterales de rotación)

Los espectros de ^{27}Al RMN MAS del cemento CEM I 52,5N/SR y de sus pastas a 16 horas (Figura 6.21) presentan las mismas señales que las observadas en los espectros de CEM I 42,5R. Sin embargo, en el espectro de ^{27}Al RMN del BL I 52,5R anhidro (Figura 6.22) además de la señal centrada a 81,0 ppm del aluminio tetraédrico del C_3A , se observa otra señal centrada a 10 ppm correspondiente a aluminio octaédrico y que se asigna a aluminatos hidratados, formados probablemente por meteorización del cemento (Skibsted J. *et al.* 1993; Mackenzie, K.J.D. y Smith, M.E. 2002). Además, en los espectros de las pastas de BL I 52,5R hidratadas a 16 horas, se observa en la región del aluminio tetraédrico una señal a 67-70 ppm, que se asocia con el Al_T presente en el gel C-S-H. En la región del aluminio octaédrico se aprecia una señal centrada alrededor de 9 ppm, que se asigna a la fase monosulfoaluminato cálcico, y que no se ha observado por DRX, debido probablemente al bajo contenido en el que se encuentra.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO
EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Tabla 6.16. Datos obtenidos del análisis de los espectros ^{27}Al RMN MAS
de BL I 52,5R anhidro y sus pastas a 16 horas

	Al_T		Al_O		
Cemento anhidro	81,0 ppm $W = 13,0$ $I = 91,8\%$				10,5 ppm $W = 8,0$ $I = 8,2\%$
16 h sin aditivo	80,0 ppm $W = 12,0$ $I = 5,43\%$	67,0 ppm $W = 18,0$ $I = 28,4\%$	13,2 ppm $W = 3,1$ $I = 43,9\%$	8,9 ppm $W = 4,0$ $I = 12,5\%$	5,0 ppm $W = 10,0$ $I = 9,7\%$
16 h con SP2	79,0 ppm $W = 12,0$ $I = 6,1\%$	70,0 ppm $W = 17,6$ $I = 17,6\%$	13,2 ppm $W = 3,2$ $I = 46,8\%$	9,0 ppm $W = 3,9$ $I = 15,0\%$	5,0 ppm $W = 10,0$ $I = 14,5\%$

La Figura 6.23 presenta los espectros de ^{27}Al RMN MAS para el CAC anhidro y sus pastas a 16 horas. Los datos obtenidos del análisis de los espectros se muestran en la Tabla 6.17.

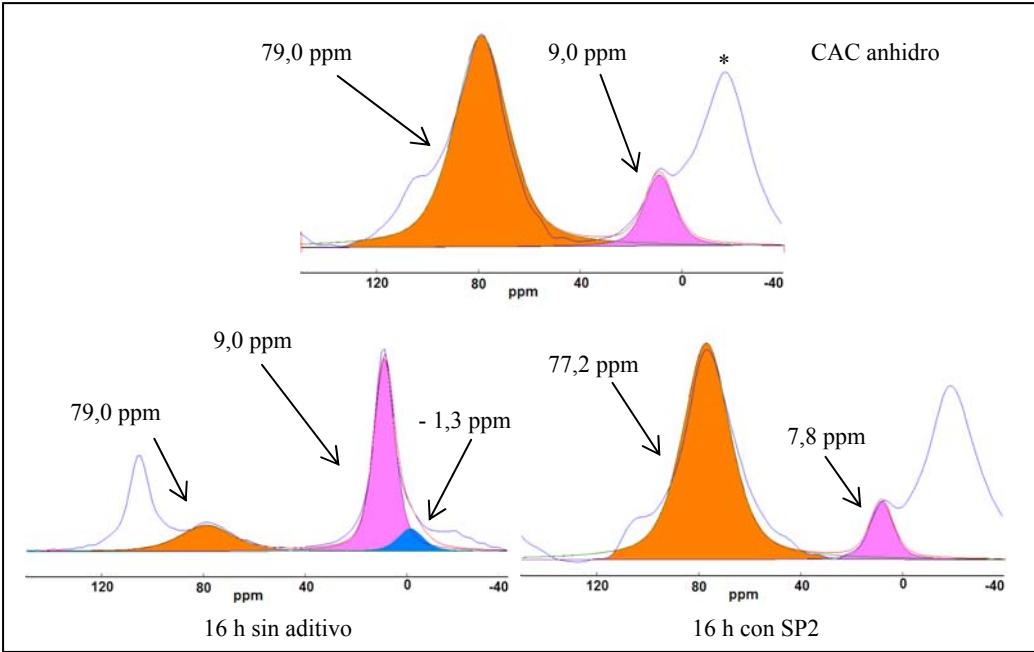


Figura 6.23. Espectros ^{27}Al RMN MAS de CAC y sus pastas (* bandas laterales de rotación)

En los espectros de ^{27}Al RMN MAS del CAC anhidro se observa una señal ancha centrada hacia 79 ppm asociada a la presencia de aluminio tetraédrico de la fase CA.

También se observa una señal de baja intensidad a 9,0 ppm asociada a la presencia de aluminio octaédrico del CAH_{10} o de la gibbsita (AH_3), confirmando que el cemento anhidro está ligeramente meteorizado (Skibsted, J. *et al.* 1993; Cong, X. y Kirkpatrick, R.J. 1993b). Las bandas señaladas con (*) se corresponden con las bandas laterales del CA (Müller, D. *et al.* 1986)

En los espectros de ^{27}Al RMN MAS de las pastas a las 16 horas de hidratación, en ausencia de aditivo, se observa una disminución de la señal correspondiente al Al_T de la fase CA (79 ppm) y se observan dos señales asignables a aluminio octaédrico: una intensa centrada a 9 ppm asignable al CAH_{10} y AH_3 y una segunda, de muy baja intensidad a -1,3 ppm asignable también a la presencia de gibbsita (Al^{VI} G2) (Pena, P. *et al.* 2008). En presencia de aditivo SP2 el espectro no difiere mucho del observado para el CAC anhidro; confirmando el bajo grado de hidratación de esta muestra.

Tabla 6.17. Datos obtenidos del análisis de los espectros ^{27}Al RMN MAS
del CAC anhidro y sus pastas a 16 horas

	Al_T	Al_O	
Cemento anhidro	79,0 ppm $W = 25,0$ $I = 83,8\%$	9,0 ppm $W = 14,0$ $I = 16,2\%$	
16 h sin aditivo	79,0 ppm $W = 25,0$ $I = 22,4\%$	9,0 ppm $W = 9,9$ $I = 68,0\%$	-1,3 ppm $W = 12,0$ $I = 9,6\%$
16 h con SP2	77,2 ppm $W = 22,0$ $I = 84,3\%$	7,8 ppm $W = 15,0$ $I = 15,7\%$	

6.4 DISCUSIÓN

La discusión de resultados de calorimetría de conducción isoterma se va a realizar, al igual que en el Capítulo 5, teniendo en cuenta en primer lugar, la influencia de la estructura de los aditivos, utilizando el CEM I 42,5R como cemento de referencia y en segundo lugar siguiendo el criterio de las diferencias inherentes a los ocho cementos utilizados.

La discusión de los resultados sobre el efecto del aditivo SP2 en la mineralogía y el entorno del Si y Al de los productos de hidratación, se realizará, básicamente, teniendo en cuenta la composición de los cementos, es decir, los basados en silicatos cálcicos (tipo Portland) o en aluminatos cálcicos (CAC).

6.4.1. Efecto de aditivos PCE en el proceso de hidratación de pastas de cemento

6.4.1.1. Influencia de la estructura de los aditivos

Los resultados obtenidos por calorimetría de conducción isoterma (Figura 6.1 y Tabla 6.1) sobre las pastas de CEM I 42,5R demuestran que la presencia de los aditivos PCE produce un retraso en la hidratación inicial de los cementos. Estos resultados coinciden con estudios previos que refieren que la presencia de aditivos superplastificantes, tanto convencionales como aquellos basados en PCE, produce un retraso en la hidratación de los cementos (Strnel, O. y Sebok T. 1999; Rixom, R. y Mailvaganam, N. 1999; Farrington, S.A. 2007; Leemann, A. *et al.* 2011) siendo este retraso más acentuado cuanto mayor es la dosificación del aditivo (Puertas, F. *et al.* 2005; Zhang, M.-H., *et al.* 2010).

Los resultados obtenidos demuestran que el aditivo SP1 es el que más retrasa la aparición de la señal calorimétrica máxima o principal, correspondiente a la precipitación masiva de productos de reacción. Esto se justifica por la mayor adsorción que presenta este aditivo sobre las partículas de cemento, tal y como se demostró y discutió en 5.3.1.2. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores (Winnefeld, F., *et al.* 2007; Zingg, A. *et al.* 2009) quienes también indicaron que cuánto mayor es la carga iónica del aditivo mayor es el retraso que inducen en las reacciones de hidratación.

Un comportamiento claramente diferenciado se evidencia con el aditivo SP4, que no modifica ni el tiempo, ni la intensidad de la señal calorimétrica. Es, por lo tanto, el

aditivo que menor efecto induce en las reacciones de hidratación incluso a dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento. En este caso, la justificación de este comportamiento se debe a su baja adsorción sobre las partículas de cemento, debido a su bajo contenido en grupos carboxilatos (4,7%). Estos resultados coinciden con los de otros autores que apuntaban que aditivos de alto peso molecular y elevadas cadenas laterales de éteres producen escaso retraso en los procesos de hidratación (Plank, J. *et al.* 2008)

En la hidratación de cementos en presencia de aditivos, el mecanismo de actuación está controlado por la adsorción y la difusión, de manera, que cuánto mayor es la adsorción del aditivo sobre las partículas de cemento mayor es la superficie de cemento cubierta por el mismo, lo que dificulta la difusión de agua y otros iones en la interfase disolución-cemento (Mollah, M.Y.A *et al.* 2000a).

El aditivo SP2 produce el mayor incremento de la intensidad de la señal calorimétrica principal y del calor total desprendido. De acuerdo a los resultados de reología, este aditivo induce el mayor incremento de la fluidez (Ver Tabla 5.14). Consecuentemente, es el que ejerce la mayor dispersión de flóculos, lo que permite que el agua contenida en los mismos, se libere en mayor medida y se produzca una hidratación más eficaz (Puertas, F. *et al.* 2005). Esta mayor eficiencia se manifiesta con un aumento de la intensidad de la señal calorimétrica y del calor desprendido. Estos resultados siguen confirmando que la relación óptima de GC/GE de los aditivos PCE debe encontrarse entre 0,1-0,2 estando este aditivo SP2 en ese rango óptimo.

Por lo tanto, podemos concluir, que el retraso que los aditivos ejercen sobre los procesos reactivos se debe a un compromiso entre el efecto de recubrimiento de los mismos sobre las partículas de cemento, y por lo tanto, al contenido de grupos carboxilatos, y por otro, a la dispersión de las partículas de cemento debido al efecto estérico inducido, por las cadenas laterales de éteres (grupos éteres).

La presencia de todos los aditivos a dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento indujo un ligero incremento del calor total desprendido, tal y como ha sido referido por otros autores (Grieser, A. 2002). Trabajos previos de Puertas y Vázquez con aditivos de tipo

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

convencional y uno de tipo PCE habían demostrado, sin embargo, que el calor determinado por la integración de la señal de aceleración era independiente de la dosificación de aditivo (Puertas, F. y Vázquez, T. 2001).

6.4.1.2. Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura

Al igual que en las pastas CEM I 42,5R, en las de CEM I 52,5R es SP1 el aditivo que mayor retraso produce en la señal principal calorimétrica y SP2 el aditivo que produce un mayor incremento de la misma. Sin embargo, el efecto que los aditivos producen en el CEM I 52,5R es menor que en el cemento de referencia, debido a la mayor finura del segundo. A dosificación constante del aditivo, cuanto mayor es la finura de un cemento menor es la superficie total recubierta por el mismo. Adicionalmente, como ya se demostró en el Capítulo 5, el efecto dispersante de los aditivos sobre las pastas de cemento disminuye al aumentar su superficie específica. Ambos fenómenos explican los menores retrasos inducidos por los aditivos en el cemento CEM I 52,5R (Tabla 6.1).

Por otra parte, es sabido, que cuanto mayor es la finura de un cemento, mayor es su reactividad frente al agua (Neville, A. M. 1997), y por tanto, explicando que el calor de reacción del CEM I 52,5R (299 J/g) sea superior al del CEM I 42,5R (253 J/g).

6.4.1.3. Cementos con diferente contenido en C_3A cristalino y sulfatos solubles

En pastas de CEM I 52,5N/SR las diferencias estructurales entre los aditivos utilizados afectan de modo similar que en las pastas de CEM I 42,5R, donde el retraso en los procesos reactivos es función de un compromiso entre la adsorción del aditivo, y por lo tanto del grado de recubrimiento de las partículas de cemento, y el efecto fluidificante de los aditivos sobre las pastas. En pastas de BL I 52,5R, sin embargo, tan solo el aditivo

SP1 en dosificación de 1,2 mg polímero/g de cemento, produce un retraso significativo en el proceso reactivo (ver Figura 6.4 y Tabla 6.2).

Se observan también diferencias en la hidratación de los cementos en presencia de aditivos, debido al diferente contenido en C_3A . El retraso que se produce en la señal calorimétrica principal, es mayor en CEM I 52,5N/SR (3,2 horas para SP1), seguido por CEM I 42,5R (2,7 horas) y por último en BL I 52,5R (1,1 horas). Por lo tanto, cuánto mayor es el contenido en C_3A del cemento, menor es el efecto de los aditivos sobre el retraso en el proceso de hidratación. Como ya se discutió en el Capítulo 5, en el CEM I 52,5N/SR la cantidad de sulfatos en disolución es alta, de manera que se forma etringita y por lo tanto, los aditivos pueden adsorberse sobre ella y sobre las fases silicatos, produciendo una dispersión de las partículas, lo que explica el retraso observado por calorimetría de adsorción. En el BL I 52,5R, por el contrario, con un mayor contenido en C_3A y menor contenido en sulfatos, además de formarse etringita, se forma monosulfoaluminato o algún otro aluminato cálcico hidratado con estructura AFm. Los aditivos pueden adsorberse o intercalarse sobre estas fases, no adsorbiéndose sobre los silicatos y no ejerciendo el efecto dispersante necesario para que se produzca un retraso tan significativo en los procesos reactivos. Similares resultados habían sido mostrados por Zingg *et al* (Zingg, A. *et al.* 2009) que indicaban que el efecto de aditivos PCE sobre la hidratación de pastas era menor cuánto mayor el contenido en C_3A , independientemente de la estructura molecular de los aditivos.

6.4.1.4. Cementos con diferentes adiciones minerales

El efecto de las diferencias estructurales de los aditivos superplastificantes en los procesos reactivos de los tres cementos con adiciones CEM II/AV 42,5R, CEM II/BL 32,5R y CEM III/B 32,5R es similar al observado previamente en el cemento CEM I 42,5R (ver Figuras 6.5, 6.6 y 6.7 y Tabla 6.3). Hay que resaltar, sin embargo, que en el caso del cemento con adición de escoria, el aditivo SP4 alarga de manera más significativa los procesos reactivos que en los otros cementos, debido al mayor efecto dispersante de este aditivo sobre el CEM III/B 32,5R, tal y como se demostró en 5.4.4.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

La presencia de adiciones minerales, de diferente naturaleza y en diferente proporción, afecta sin embargo, de distinta manera a los procesos de hidratación de estos cementos con y sin aditivos.

El perfil calorimétrico del cemento CEM II/AV 42,5R es muy similar al del CEM I 42,5R. La adsorción del aditivo sobre la ceniza volante no afecta a la adsorción total del cemento, ni al efecto fluidificante inducido por los aditivos, y por lo tanto, explica que tampoco afecte a los procesos reactivos y de ahí la semejanza en la hidratación del CEM I 42,5R.

Los resultados calorimétricos obtenidos del cemento CEM II/BL 32,5R permiten afirmar que en ausencia de aditivo, la señal de máxima precipitación de productos de reacción presenta una ligera aceleración con respecto al cemento CEM I 42,5R. Esto es debido a varias causas, una de ellas asociada a la mayor superficie específica de este cemento como consecuencia de la presencia de la caliza, una segunda a que esas mismas partículas de caliza pueden proveer de superficie adicional para la nucleación y crecimiento de productos de hidratación (Lothenbach, B. *et al.* 2008) y finalmente a la posible formación de carboaluminatos hidratados a edades muy tempranas (Péra, J. *et al.* 1999). La presencia de aditivos en estas pastas de cemento afecta a los procesos reactivos en menor medida que al cemento CEM I 42,5R, debido muy probablemente a la adsorción parcial de parte del aditivo por la caliza, y consecuentemente a una menor adsorción del mismo sobre las partículas de cemento, lo que explica el menor efecto fluidificante en este cemento (tal y como se discutió en el apartado 5.4.4.)

Por otra parte, se puede observar que tanto la intensidad de la señal principal calorimétrica como el calor total desprendidos es menor en el CEM II/BL 32,5R que en CEM I 42,5R, como consecuencia de su menor contenido en *clínker*, tal y como ha sido descrito por otros autores (Irassar, E.F. *et al.* 2010).

Por último, las curvas calorimétricas del CEM III/B 32,5R confirman que sus reacciones de hidratación son más lentas y menos exotérmicas que las de un cemento sin adición (Moranville-Regourd, M. 1998). La presencia de aditivos a concentraciones de

0,2 mg polímero/g cemento induce retrasos en los procesos de hidratación de hasta 1,5 horas. Ya se demostró en el Capítulo 5 (apartado 5.4.4.) de esta Tesis Doctoral, que bajos valores de adsorción de aditivos PCE inducen en estos cementos un elevado efecto fluidificante; muy probablemente debido a que a parte de esa adsorción se produce sobre las partículas de escoria (componente mayoritario en este cemento). Similares resultados fueron descritos por otros autores (Palacios, M. *et al.* 2009)

Finalmente la presencia de todos los aditivos origina en las pastas de CEM III/B 32,5R un ligero descenso de los calores desprendidos. Esto es debido a que las reacciones de hidratación de este cemento son más lentas. Consecuentemente, a las 65 horas, las reacciones de las pastas con aditivos no han finalizado. Sin embargo, en trabajos previos se ha observado que a tiempos de hidratación superiores en cementos con escoria, el calor desprendido en presencia de aditivos PCE, aumenta al igual que sucede en los cementos sin adición (Palacios, M. *et al.* 2009).

6.4.1.5. Cementos con diferente composición mineralógica

En pastas del cemento de aluminato de calcio, las curvas calorimétricas presentan una única señal, que se corresponde con la precipitación de los productos de hidratación del CA, fundamentalmente CAH_{10} , C_2AH_8 y AH_3 .

El comportamiento de los aditivos PCE en las pastas de CAC es muy diferente al observado en los otros siete cementos. En dosificación de 0,4 mg polímero/g cemento se observa que todos los aditivos empleados en esta Tesis producen elevados retrasos en la hidratación, que se manifiesta con alargamientos en el periodo de inducción, y tiempos mayores del máximo de la señal principal. Asimismo, la presencia de todos los aditivos induce un ligero incremento de la velocidad máxima de evolución de calor.

En el Capítulo 5 ya se demostró que el CAC es un cemento con un potencial zeta más positivo que los restantes cementos estudiados. Esto significa que es un cemento con mayor afinidad para adsorber aditivos con carga polar; explicando un elevado

recubrimiento de aditivos sobre su superficie. Esto justificaría el retraso en el inicio de las reacciones de hidratación, ya que esa capa de adsorción dificultaría la difusión de iones en la interfase cemento-agua.

6.4.2. Efecto de los aditivos en la mineralogía y en el entorno de Si y Al de los productos de hidratación

6.4.2.1. Cementos basados en Portland

Los resultados obtenidos en DRX y FTIR, tras el estudio de las pastas de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R permiten concluir que la presencia del aditivo SP2, en dosificación de 1,2 mg polímero/g cemento, no afecta a la naturaleza de los hidratos formados en las pastas. En ausencia o presencia de aditivos se forman los mismos productos de hidratación, y el análisis semicuantitativo realizado por DRX indica que la cantidad formada de cada uno de los hidratos no presenta diferencias significativas. Sin embargo, otros autores (Mollah, M.Y.A. *et al.* 2000b), observaron a través de espectroscopía IR que la presencia de aditivos basados en lignosulfonatos retrasaba la aparición de etringita, mientras que Roncero *et al.* (Roncero, J. *et al.* 2002) observaron, a través de DRX que en presencia de aditivos superplastificantes se formaba a edades muy tempranas (15 min) mayor cantidad de etringita que en una pasta sin aditivo.

A partir de los resultados de ^{29}Si RMN MAS, se determinaron los porcentajes de las señales asignables a Q^0 de los componentes anhidros del cemento y el grado de reacción de cada una de las pastas de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, de acuerdo a la ecuación [6.1]:

$$\text{Grado de reacción} = 100 - Q^0 \quad \text{Ecuación [6.1]}$$

La longitud media de cadena de dichas pastas se determinó aplicando la ecuación propuesta por Richardson (Richardson, I.G. 1999) [ecuación 6.2]

$$\text{LMC} = 2/(Q^1/Q^1 + Q^2(0Al) + 3/2 Q^2(1Al)) \quad \text{Ecuación [6.2]}$$

Según el modelo de Richardson *et al* (Richardson, I.G. *et al.* 1992, 1993) es posible la presencia de unidades $Q^2(1Al)$ con una señal a -82 ppm, que indican la presencia de átomos de aluminio sustituyendo al silicio en posiciones puente y donde el balance de cargas es posible por la incorporación de cationes alcalinos o iones Ca^{2+} entre las capas.

Por su parte, Faucon *et al.* (Faucon, P. *et al.* 1999) propusieron que esa señal a -82 ppm en geles con una baja relación Ca/Si, puede ser asignada a unidades $Q^2(B)$ o puente, siendo en este caso posible determinar la longitud media de cadena a partir de la ecuación modificada por García Lodeiro (García Lodeiro, I. 2008) [ecuación 6.3]

$$LMC = 2/(Q^1/Q^1 + Q^2(0Al) + Q^2(B)(0Al) + 3/2 Q^2(1Al)) \text{ Ecuación [6.3]}$$

La diferencia entre unidades Q^2 y $Q^2(B)$ es que en la primera, todos los oxígenos están compartidos con otros tetraedros de SiO_4^{4-} o con el calcio situado entre las láminas de silicatos, mientras que en la segunda poseen dos oxígenos sin compartir (Ver Figura 1.7). En nuestros espectros de RMN, sin embargo, a las cortas edades estudiadas, no se ha detectado la presencia de estas unidades, por lo que la longitud media de cadena, se ha determinado a partir únicamente de las unidades Q^1 y Q^2 [ecuación 6.4]

$$LMC = 2/(Q^1/Q^1 + Q^2) \text{ Ecuación [6.4]}$$

Los resultados obtenidos por ^{29}Si RMN MAS de estas pastas, se presentan en la Tabla 6. 18.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Tabla 6.18. Datos obtenidos del análisis de los espectros ^{29}Si RMN-MAS de las pastas a 16 horas de CEM I 42,5R, CEM I 52,5R y BL I 52,5R

	Grado de reacción (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ² /Q ¹	LCM
CEM I 42,5R sin aditivo	24	14,2	9,7	0,68	3,4
CEM I 42,5R con SP2	33	19,1	14,0	0,73	3,5
CEM I 52,5N/SR sin aditivo	36	21,5	14,5	0,67	3,3
CEM I 52,5N/SR con SP2	38	21,4	16,3	0,76	3,5
BL I 52,5R sin aditivo	27	15,0	12,4	0,80	3,5
BL I 52,5R con SP2	28	17,6	10,0	0,57	3,1

A través de los datos obtenidos del análisis de los espectros de ^{29}Si RMN MAS de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, se demuestra que la presencia del aditivo SP2 no afecta de manera destacable al grado de reacción de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R. Sin embargo, la presencia del aditivo incrementa el grado de reacción del CEM I 42,5R. Los resultados de los dos primeros cementos no concuerdan totalmente con los obtenidos por calorimetría de conducción isoterma, ya que a las 16 horas hidratación el calor desprendido en las pastas con SP2 era ligeramente superior al observado en las pastas sin aditivo (ver Tabla 6.19).

Tabla 6.19. Valor del calor en pastas sin y con SP2 a 16 horas

	Calor (J/g)	
	16 horas sin aditivo	16 horas con SP2
CEM I 42,5R	141	166
CEM I 52,5N/SR	159	166
BL I 52,5R	204	232

La presencia de aditivo SP2 no parece afectar a la estructura del principal producto de reacción de una pasta de cemento Pórtland, es decir, el gel C-S-H. En las pastas de CEM I 42,5R y CEM I 52,5N/SR con aditivo SP2, la relación Q^2/Q^1 es similar al de las pastas sin aditivo. Sin embargo, a iguales tiempo de curado en las pastas de BL I 52,5R con aditivo la relación Q^2/Q^1 en presencia de SP2 es inferior a la correspondiente a la pasta sin aditivo (Tabla 6.18). Estos resultados no coinciden con estudios previos, en los

que Puertas *et al* (Puertas, F. *et al.* 2005) señalaron una mayor polimerización del gel C-S-H en presencia de aditivos de tipo PCE. Por último, destacar que la longitud media de cadena de los geles C-S-H para todas las pastas es muy similar, situándose alrededor de los tres eslabones.

Los resultados obtenidos por ^{27}Al RMN MAS, confirman que en presencia del aditivo SP2 las pastas muestran un incremento de la cantidad de etringita y monosulfoaluminato cálcico hidratado con respecto a las pastas carentes de aditivo, como se demuestra por el mayor porcentaje de Al_O asociado a productos de hidratación (ver Tablas 6.14, 6.15 y 6.16).

Es destacable asimismo, que en espectro de ^{27}Al RMN MAS del cemento BL I 52,5R, se observa una señal asignable a la presencia de monosulfoaluminato cálcico hidratado (≈ 9 ppm) (ver Figura 6.22), aunque esta fase no se había detectado por DRX debido probablemente a encontrarse por debajo de los límites de detección de la técnica. La presencia de esta fase AF_m y el elevado contenido de aluminatos hidratados, probablemente del tipo hidrocalumita (C_4AH_{19}) o similar, está en concordancia con la baja relación molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{C}_3\text{A}$ presente en este cemento (ver Tabla 4.6) y explicarían los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción y reología. Estas fases tipo AF_m , con una estructura LDHs (ver apartado 1.2.5.3), pueden intercalar aditivo, explicando los altos valores de adsorción obtenidos (ver apartado 5.3.1.3) y haciendo que dichos aditivos no sean efectivos para ejercer el efecto fluidificante deseado, tal y como se demostró en el capítulo 5.

6.4.2.2. Cementos de Aluminato de Calcio (CAC)

Los resultados obtenidos por calorimetría de conducción isoterma, así como los obtenidos a partir de DRX, FTIR y ^{27}Al RMN han puesto en evidencia que la presencia del aditivo SP2 retrasa considerablemente el proceso de hidratación del CAC.

El análisis por DRX de las pastas de CAC a las 16 horas muestra una mayor presencia de los hidratos hexagonales CAH_{10} y C_2AH_8 en las pastas hidratadas con agua, con respecto

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

a las que tienen el aditivo SP2 (ver Figura 6.12 y Tabla 6.10) (Rivas-Mercury, J.M. *et al.* 2007). Los resultados obtenidos en el espectro IR, de estas mismas pastas, confirman el mayor grado de hidratación de las pastas con agua, en el que se observan bandas de vibración más intensas (en las regiones de $3.650\text{--}3.400\text{ cm}^{-1}$ y 1.020 cm^{-1}) asociadas a los productos de hidratación del aluminato monocálcico.

Además, a través de ^{27}Al RMN MAS se observa, claramente que la presencia del aditivo SP2 retrasa los procesos reactivos, no detectándose cambios significativos con respecto al espectro del cemento anhidro, mientras que en el espectro de la pasta hidratada con agua, se observa la presencia de una señal intensa asociada al Al_O (9 ppm), indicativa de la presencia de CAH_{10} , AH_3 y gibbsita.

Se realizó un estudio adicional por ATD/TG para cuantificar la cantidad de productos de hidratación formados y determinar el efecto del aditivo SP2 sobre la hidratación del CAC. Para ello, las pastas se calentaron hasta 80°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvieron a esta temperatura durante 1 hora, para asegurar la eliminación de la humedad de la muestra. A continuación se calentó a $4^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1.000°C . La Figura 6.24 correspondiente a la pasta sin SP2 a las 16 horas, ilustra a modo de ejemplo las señales observadas a través de esta técnica.

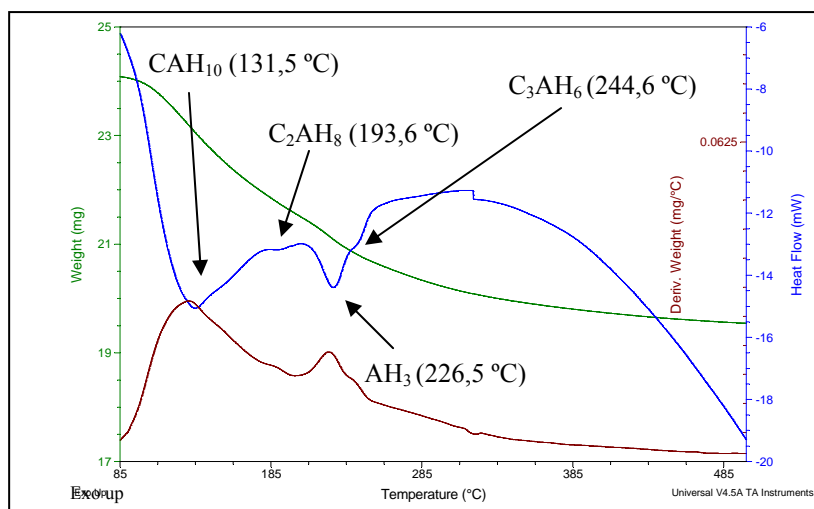


Figura 6.24. ATD/TG de las pastas de CAC en presencia de SP2 a las 16 h de hidratación

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Las primeras señales endotérmicas a 131 y 193 °C se corresponden con la descomposición del CAH_{10} y del C_2AH_8 respectivamente, y la señal hacia 226 °C se corresponde con la descomposición del AH_3 (Vázquez, T. *et al.* 1976; Midgley, H. G. 1978; Fryda, H. *et al.* 2008). Esta segunda señal presenta además un ligero hombro (244 °C) que podría deberse a la descomposición del C_3AH_6 , observado previamente por DRX.

Se determinó el porcentaje de pérdida de peso entre 90 y 450 °C que se refiere a la pérdida de peso debida a la descomposición de los hidratos de cada pasta. Para ello se determinó la pérdida de peso entre 90 y 450 °C, y se refirió al peso final de la muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.20.

Tabla 6.20. Porcentaje de pérdida de peso asociado a la descomposición de los productos de hidratación del CAC en las diferentes pastas.

	4 horas	8 horas	16 horas
Sin aditivo	1,3	4,4	23,3
Con SP2	1,2	1,2	12,7

Se puede observar que en las pastas en ausencia de aditivo, la pérdida de peso, asociada a la descomposición de los productos de hidratación, aumenta con el tiempo, lo que indica que la hidratación está progresando y se van formando mayor cantidad de hidratos. Sin embargo, en presencia del aditivo SP2, a las 8 horas prácticamente no se ha producido la hidratación del cemento. A las 16 horas de hidratación, el porcentaje de pérdida de peso en presencia de SP2 es un 45 % inferior al observado en la pasta sin aditivo.

Parece claro, por lo tanto a la vista de estos resultados, que el efecto del aditivo SP2 en la hidratación del cemento basado en aluminatos es claramente diferente con respecto a los cementos basados en Portland.

Una explicación a este diferenciado comportamiento podría ser el elevado potencial zeta más positivo de las partículas de CAC con respecto a los restantes cementos estudiados, que favorece que todos los aditivos (utilizados en esta Tesis) se adsorban en cantidades

semejantes sobre las partículas de este cemento. La superficie más positiva de las partículas de CAC con respecto a las partículas de cemento Portland (+1 mV aproximadamente) conduciría a una conformación diferente de los aditivos, tal y como se demostró en el Capítulo 5 (ver Figura 5.36). Aunque la adsorción sea netamente inferior en el SP1, SP2 y SP3 que en el CEM I 42,5R, y algo superior para SP4, las diferencias en conformación podrían inducir un mayor recubrimiento de las partículas de cemento, que resultaría en un retraso, no solo del inicio del periodo de aceleración, sino que también lo hace la precipitación de los productos de reacción. Sin embargo, esta cuestión debe ser objeto de futuras investigaciones.

6.5. CONCLUSIONES PARCIALES

Las principales conclusiones obtenidas en este estudio en torno al efecto de los aditivos PCE en la hidratación de los cementos y los productos de reacción formados son:

- a. Los aditivos basados en PCE producen retraso en los procesos de hidratación de los cementos, siendo este efecto mayor, cuanto mayor es la dosificación del aditivo. Los aditivos con mayor contenido en grupos carboxilatos son los que más retrasan los procesos reactivos. Este retraso inducido por los aditivos PCE (empleados en esta Tesis Doctoral) se observa con todos los cementos basados en Portland; siendo más significativo con el cemento CEM III/B 32,5R a dosificaciones de tan sólo 0,2 mg polímero/g cemento.
- b. El efecto de los aditivos PCE en el retraso del proceso de hidratación del CAC es independiente del contenido de grupos carboxilatos de los mismos. Todos los aditivos retrasan de manera importante (entre 2 y 3 horas) la hidratación de este cemento, incluso a dosificaciones de 0,2 mg polímero/g cemento. Este retraso se debe, principalmente, al efecto de recubrimiento de los aditivos sobre las partículas de CAC y al impedimento de la difusión de agua e iones en la superficie de la partícula, y en menor medida al efecto fluidificante inducido por dichos aditivos.

- c. La presencia de los aditivos PCE induce un ligero incremento del calor total a iguales tiempos de hidratación. Ello es debido a que dichos aditivos al dispersar los flóculos permiten que el agua contenida entre los mismos se libere en mayor medida y se produzca, posteriormente, una hidratación más eficaz. Este efecto es especialmente destacable con el aditivo SP2, que se encuentra en el rango óptimo de GC/GE (0,1-0,2). La presencia de los aditivos PCE en pastas de CAC apenas induce incrementos en el calor total desprendido, lo que demuestra que se produce una intensificación de los procesos reactivos.
- d. La presencia del aditivo SP2 en las pastas de los cementos de tipo Portland no afecta a la naturaleza de los productos de reacción, ni a la estructura del gel C-S-H formado. En las pastas de BL I 52,5R se forman fases de tipo AFm que pueden adsorber e intercalar polímeros en su estructura, explicando, la elevada adsorción de los mismos en este cemento. La presencia de aditivo SP2 en las pastas de CAC no modifica la naturaleza de los hidratos formados, pero sí la cantidad de los mismos. A las 16 h de hidratación se forma un 45 % menos de hidratos que en las pastas de CAC, a iguales tiempos, sin aditivo.

BIBLIOGRAFIA

Andersen, M.D.; Jakobsen, H.J.; Skibsted, J. (2004). "Characterization of white portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy". *Cement and Concrete Research* 34, pp. 857-868.

Blanco, M.T.; Puertas, F.; Vázquez, T.; De la Fuente, A. (1992). "Técnicas y métodos más adecuados para la identificación del cemento aluminoso y de cemento de base Portland en hormigones". *Materiales de Construcción* 42, n° 228, pp. 51-64.

Brunet, F.; Charpentier, T.; Chao, C.N.; Peycelon, H.; Nonat, A. (2009). "Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes". *Cement and Concrete Research* 40, (2) pp. 208-219.

Cong, X.; Kirkpatrick, J. (1993). " ^{17}O and ^{29}Si MAS NMR study of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ hydration and the structure of calcium-silicate hydrates". *Cement and Concrete Research* 23, pp. 1065-1077.

Cong, X.; Kirkpatrick, J. (1993). "Hydration of calcium aluminate cements: a solid-state ^{27}Al NMR study". *Journal American Ceramic Society*, 76 (2) pp. 409-416.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Cong, X.; Kirkpatrick, J. (1996). “ ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate”. *Advanced Cement Based Materials*, 3, pp. 144-156.

Delgado, A.H.; Parli, R.M.; Beaudoin, J.J. (1996). “Comparison of IR techniques for the characterization of construction cement minerals and hydrated products”. *Applied Spectroscopy* 50, (8), pp. 970-976

Farrington, S.A. (2007) “Evaluating the effect of mixing method on cement hydration in the presence of a polycarboxylate high-range water reducing admixture by isothermal conduction calorimetry”, *Proc. XII International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, W6-07-04.

Faucon, P.; Delagrave, A.; Petit, J.C.; Richet, C.; Marchand, J.M.; Zanni, H. (1999). “Aluminium incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio”. *Journal Physical Chemistry* 103, pp. 7796-7802.

Fernández Carrasco, L. (2000). “Procesos de hidratación y carbonatación del cemento de aluminatos de calcio; influencia de los álcalis. Alteraciones microestructurales y relación con sus propiedades mecánicas” Tesis Doctoral CSIC-UAM, Madrid.

Fernández-Carrasco, L.; Rius, J.; Miravittles, C. (2008). “Supercritical carbonation of calcium aluminate cement”. *Cement and Concrete Research*, 38 pp. 1033–1037.

Fryda, H.; Lamberet, S.; Dunster, A. (2008). “Calcium aluminate cement concrete in an old marine structure” *Proc. of the Centenary Conference*, Avignon, pp. 209-220.

Garcés, P.; Alcocel, E. G.; Chinchón, S.; Andreu, C. G.; Alcaide J. (1997). “Effect of curing temperature in some hydration characteristics of calcium aluminate cement compared with those of portland cement”. *Cement and Concrete Research* 27, (9) pp. 1343-1355.

García Lodeiro, I. (2008). “Compatibilidad de geles cementantes C-S-H y N-A-S-H. Estudio en muestras reales y en polvos sintéticos” Tesis Doctoral, CSIC-UAM, Madrid.

Grieser, A. (2002). “Cement-Superplasticizer interactions at ambient temperatures: Rheology, phase composition, pore water and heat of hydration of cementitious systems”. Tesis Doctoral, Zurich, Suiza.

Jawed, J.; Skalny, J.; Young, F. (1983). “Hydration of portland cement”. “Structure and performance of cements”. Barnes Ed., pp. 237-317.

Kirkpatrick, R.J.; Cong, X.D. (1994). “An introduction to ^{29}Si and ^{27}Al NMR spectroscopy of cements and concretes” En “Application of NMR spectroscopy to cement science”. Colombet, P. y Grimmer, A. Eds. Londres.

Leeman, A.; Lothembach, B.; Thalmann, C. (2011). “Influence of superplasticizers on pore solution composition and on expansion of concrete due to alkali-silica reaction”. *Construction and Building Materials* 25, pp. 344–350.

Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Gallucci, E.; Scrivener, K. (2008). “Influence of limestone on the hydration of Portland cements”. *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 848–860.

- Irassar, E.F.; Violini, D.; Rahhal, V.F.; Milanesi, C.; Trezza, M.A.; Bonavetti, V.L. (2010). "Influence of limestone content, gypsum content and fineness on early age properties of Portland limestone cement produced by inter-grinding". *Cement Concrete Composites* (en prensa).
- Kirkpatrick, R.J.; Cong, X-D. (1994). "An introduction to ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of cements and concretes". En "Application of NMR spectroscopy to cement science". Colombet, P. y Grimmer, A. Eds. Londres, pp. 55-76.
- Mackenzie, K.J.D.; Smith, M.E. (2002). "Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials". Pergamon Materials Series, Pergamon Ed.
- Midgley, H.G. (1978). "The use of thermal analysis methods in assessing the quality of high alumina cement concrete". *Journal of Thermal Analysis*, vol. 13 pp. 515-524.
- Mollah, M.Y.A.; Adams, W.J.; Schennach, R.; Cocke, D.L. (2000). "A review of cement-superplasticizer interactions and their models". *Advances in Cement Research* 12, (4) pp. 153-161.
- Mollah, M.Y.A. Yu, W., Schennach, R., Cocke, D.L. (2000) "A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate" *Cement and Concrete Research* 30, pp. 267-273.
- Moranville-Regourd, M. "Cements made from blastfurnace slag". "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" IV Edition. Ed. P.C. Hewlett, pp. 637-678.
- Müller, D.; Gessner, W.; Samoson, A.; Lippmaa, E. "Solid state ^{27}Al NMR studies on polycrystalline aluminates of the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ " *Polyedron* 5, (3), pp. 779-785.
- Neville, A.M. (1997). "Properties of concrete" Ed. Longman.
- Odler, I. (1998). "Hydration, setting and hardening of Portland Cement". En "Lea's Chemistry of Cement and Concrete". IV Edition. Ed. P.C. Hewlett, pp. 241-298.
- Palacios, M.; Puertas, F.; Bowen, P.; Houst, Y.F. (2009). "Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes". *Journal Materials Science* 44, pp. 2714-2723.
- Pena, P.; Rivas Mercury, J.M.; de Aza, A.H.; Turrillas, X.; Sobrados, I.; Sanz, J. (2008). "Solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures". *Journal of Solid State Chemistry*, 181 pp. 1744-1752.
- Péra, J.; Husson, S.; Guilhot, B. (1999). "Influence of finely ground limestone on cement hydration". *Cement and Concrete Composites* 21, pp. 99-105.
- Plank, J.; Pöllmann, K.; Zouaoui, N.; Adres, P.R.; Schaefer, C. (2008). "Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains". *Cement and Concrete Research* 38, pp. 1210-1216.
- Puertas, F.; Vázquez, T. (2001). "Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes". *Materiales de Construcción* 51, nº 262, pp. 53-61.

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Puertas, F.; Santos, H.; Palacios, M.; Martínez-Ramírez, S. (2005). "Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes". *Advances in Cement Research* 17 (2), pp. 77-89.

Raab, B.; Stöber, S.; Pöllmann, H. (2008). "Investigations of the hydration behaviour of pure cement phases by different synthesis methods" *Proc. of the Centenary Conference, Avignon*, pp. 79-92.

Ramachandran, V.S.; Malhotra, V.M.; Jolicoeur, C.; Spiratos, N. (1998). "Superplasticizers: properties and applications in concrete" CANMET, Canada.

Richardson, I.G.; Groves, G.W. (1992). "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes" *Cement and Concrete Research* 22, pp. 1001-1010.

Richardson, I.G.; Groves, G.W. (1993). "The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes" *Cement and Concrete Research* 23, pp. 131-138.

Rivas-Mercury, J.M.; Turrillas, X.; de Aza, A.H.; Rodríguez, M.A.; Pena, P. (2007). "Estudio por difracción de rayos X de la hidratación de mezclas de CaAl_2O_4 - Humo de sílice" *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 46 (6) pp. 280-288.

Rixom, R.; Mailvaganam, N. (1999). "Chemical admixtures for concrete", E&FN Spon Ed. Gran Bretaña.

Roncero, J.; Valls, S.; Gettu, R. (2002). "Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques". *Cement and Concrete Research* 32, pp. 103-108.

Sánchez Herrero, M.J. "Activación alcalina de aluminato de calcio" Trabajo fin de Master, CSIC-UNED, Madrid

Skibsted, J.; Henderson, E.; Jakobsen, H.J. (1993). "Characterization of calcium aluminate phases in cements by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy". *Inorganic Chemistry* 32 (6) pp. 1013-1027.

Strnel, O.; Sebok, T. (1999). "Relationships between the properties of ligninsulphonates and parameters of modified samples with cement binders. Part II Study of relationships between molar parameters of ligninsulphonates and characteristics of the samples tested". *Cement and Concrete Research* 27 pp. 185-191.

Vázquez, T. (1975) "Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja" Tesis Doctoral, UCM, Madrid.

Vázquez, T.; Triviño, F.; Ruiz de Gauna, A. (1976). "Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo" Monografía del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja CSIC, nº 334, Madrid

6. HIDRATACIÓN Y COMPOSICIÓN DE PASTAS DE CEMENTO EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Vázquez-Moreno, T.; Blanco-Varela, M.T. (1981). “Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento”. *Materiales de Construcción*, 182, pp. 31-44.

Winnefeld, F.; Becker, S.; Pakusch, J.; Gota T. (2007). “Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems”. *Cement Concrete Composites* 29 , pp. 251-262.

Zhang, M.-H.; Sisomphon, K.; Siong Ng, T.; Jun Sun, D. (2010). “Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes”. *Construction and Building Materials* 24, pp. 1700–1707.

Zingg, A.; Winnefeld, F.; Holzer, L.; Pakusch, J.; Becker, S.; Figi, R.; Gauckler L. (2009). “Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts”. *Cement Concrete Composites* 31, pp. 153-162.

CAPÍTULO 7

COMPORTAMIENTO MECÁNICO, **MICROESTRUCTURA Y** **DURABILIDAD DE MORTEROS EN** **PRESENCIA DE ADITIVOS PCE**

7.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha descrito previamente, la utilización de aditivos superplastificantes de tipo PCE reduce la relación líquido/sólido empleada en la preparación de pastas, morteros y hormigones, lo que resulta en cambios en sus microestructuras, y por tanto en sus propiedades mecánicas y durables.

En el presente capítulo se estudia el efecto reductor de agua de los aditivos PCE empleados en esta Tesis en la preparación de morteros; así como su influencia en la microestructura desarrollada y en el comportamiento mecánico de los mismos. Para este fin se utilizaron los cementos con diferente contenido en C_3A (CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R), el cemento de aluminato de calcio y los cuatro aditivos PCE. También se ha estudiado la durabilidad de esos morteros preparados con el aditivo PCE que producía la mayor reducción en el contenido de agua.

En este capítulo se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Conocer el efecto de aditivos PCE en la reducción de agua de morteros de cemento.
- Estudiar la microestructura desarrollada en los morteros y determinar el comportamiento mecánico de los mismos.
- Estudiar el comportamiento durable de esos morteros frente a ciclos hielo-deshielo.

7.2. EXPERIMENTAL

7.2.1. Efecto de los aditivos PCE en la preparación de morteros

El porcentaje de reducción de agua de cada aditivo se determinó a través del ensayo de escurrimiento de acuerdo a la norma UNE 80-116-86, para cada cemento en ausencia y presencia de los cuatro aditivos PCE, y en la dosificación más adecuada hallada en los ensayos reológicos (1,2 mg polímero/g cemento para CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R y 0,4 mg polímero/g cemento para CAC).

7.2.2. Determinación de la microestructura y comportamiento mecánico de los morteros

7.2.2.1. Determinación de la porosidad y resistencias mecánicas de probetas de los morteros

Se prepararon probetas prismáticas de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ de mortero de cemento, con una relación árido/cemento de 3/1, empleando como árido una arena silícea normalizada conforme a UNE-EN 196-1. La relación líquido/cemento utilizada fue la determinada como óptima en el ensayo de escurrimiento. Para el CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, la dosificación de aditivos fue de 1,2 mg polímero/g cemento y para el CAC de 0,4 mg polímero/g cemento.

La elaboración de las probetas de mortero se realizó de acuerdo a la norma EN-196-1, utilizando una amasadora modelo Ibertest Autotest 200/10. Tras el amasado se rellenaron los moldes en dos capas, con 60 golpes en la mesa de sacudidas tras cada capa. Los moldes se introdujeron en cámara de curado a $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y 99 % de humedad relativa durante 24 horas, y se desmoldearon posteriormente. Las probetas se mantuvieron en cámara húmeda hasta las fechas de ensayo (2, 7 y 28 días).

A las edades prefijadas se determinaron las resistencias mecánicas a flexotracción y compresión de los morteros conforme a lo descrito en 3.1.21.

A la edad de 28 días y tras rotura a flexión de los morteros, un trozo de cada uno de los morteros se sumergió en acetona para parar la reacción de hidratación del cemento y posteriormente se secó a vacío. A continuación se determinó la porosidad total y la distribución de tamaño de poro de cada uno de los morteros conforme a lo descrito en 3.1.19.

7.2.2.2. Determinación del contenido de aire en el mortero fresco

A la vista de los resultados de reducción de agua y resistencias mecánicas se eligió el aditivo SP3 porque era el que tenía el mayor poder reductor de agua e inducía las mayores prestaciones mecánicas. En todos los casos la relación agua/cemento utilizada fue la determinada en el ensayo de escurrimiento y la dosificación del aditivo la misma que la utilizada en la determinación de los ensayos mecánicos.

Para la determinación del porcentaje de aire en el mortero fresco, se prepararon los morteros de los cementos en ausencia y en presencia del aditivo, e inmediatamente en estado plástico y se introdujeron en el recipiente inferior del aparato hasta enrase (Figura 7.1). El equipo se cerró y se introdujo agua por la espita izquierda hasta que rebasó por la espita derecha. Las espitas se cerraron y se dió presión al equipo hasta el punto de calibración. Al abrir la válvula de aireación, el volumen de aire de la cámara, se equilibra con el volumen de aire desconocido en el mortero. La disminución de la presión en la cámara de aire se lee en un manómetro calibrado. Se obtiene por consiguiente, la presión observada en el equilibrio, o contenido de aire en el mortero, en tanto por ciento.

Cada mortero fue ensayado por duplicado y el valor final fue la media de las medidas.

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

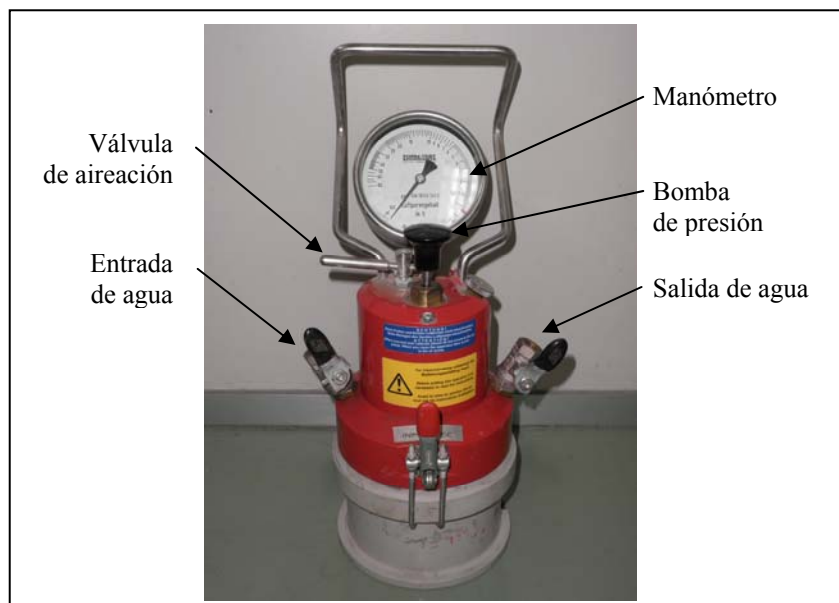


Figura 7.1 Equipo de presión para la determinación del contenido de aire en el mortero fresco

7.2.2.3. Caracterización microestructural de los morteros por SEM/EDX

Se estudiaron por SEM/EDX los morteros curados durante 28 días. Para parar la hidratación del cemento esos morteros se conservaron en acetona. Tras un secado posterior a vacío, el trozo de mortero se metalizó con carbón y se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX) conforme a lo descrito en 3.1.18.

7.2.3. Durabilidad de morteros frente a ciclos hielo-deshielo

La metodología empleada para el estudio de la durabilidad frente a ciclos de hielo/deshielo fue una adaptación de la recogida en la norma UNE-EN 12467 *Placas planas de fibrocemento. Especificaciones del producto y métodos de ensayo*. Se prepararon 12 probetas de $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}^3$ de mortero de cada uno de los cementos, y

en ausencia y presencia del aditivo seleccionado. Tras 28 días de curado en cámara ($22 \pm 2^\circ\text{C}$ y 99 % de humedad relativa), las probetas se sometieron a ciclos de hielo/deshielo, en una cámara climática Dycometal modelo CHD 768, como la que se muestra en la Figura 7.2.



Figura 7.2 Cámara climática utilizada en los ensayos hielo-deshielo

Los ciclos constaban de las siguientes rampas: i) 1 hora sumergidas en agua con subida hasta 20°C y 3 horas de mantenimiento en estas condiciones, ii) 1 hora de descenso a -20°C y 3 horas de mantenimiento en estas condiciones. Al término de 10 ciclos, se extrajeron las 12 probetas, se pesaron y se ensayaron mecánicamente a compresión cuatro de ellas.

7.3. RESULTADOS

7.3.1. Efecto de los aditivos PCE en la preparación de morteros

La Tabla 7.1 muestra los valores de la relación agua/cemento obtenidos en el ensayo de escurrimiento. La Figura 7.3 muestra los valores del porcentaje de reducción de agua en las probetas de mortero con cada uno de los aditivos y para cada tipo de cemento.

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD
DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Tabla 7.1. Relaciones agua/cemento obtenidas en el ensayo de escurrimiento en ausencia y presencia de aditivos

	CEM I 42,5R	CEM I 52,5 N/SR	BL I 52,5R	CAC
Sin aditivo	0,50	0,50	0,54	0,46
SP1	0,44	0,42	0,51	0,40
SP2	0,44	0,42	0,52	0,40
SP3	0,43	0,41	0,44	0,40
SP4	0,48	0,48	0,52	0,41

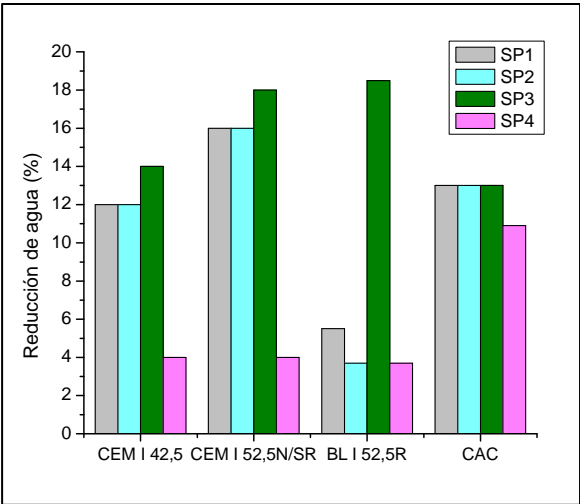


Figura 7.3. Porcentaje de reducción de agua en las probetas de mortero en presencia de los aditivos PCE con respecto a morteros sin aditivo

El aditivo SP3 es el que más reduce el contenido de agua en los morteros de los cementos CEM I 42,5R y CEM I 52,5N/SR; seguido por SP1 y SP2 y con mucha diferencia por SP4. En el mortero de BL I 52,5R, únicamente el aditivo SP3 ejerce un efecto reductor de agua. Por último, en el morteros de cemento CAC, el comportamiento es muy diferenciado, no parece haber diferencias entre SP1, SP2 y SP3, siendo los aditivos más eficaces. SP4 también reduce el contenido de agua, aunque en menor medida que los otros aditivos.

7.3.2. Determinación de la microestructura y comportamiento mecánico de los morteros

7.3.2.1. Determinación de la porosidad y resistencias mecánicas de probetas de los morteros

La porosidad total y el diámetro medio de poro de los diferentes morteros de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR, BL I 52,5R y CAC en ausencia y presencia de aditivos PCE, se muestran en la Tabla 7.2. La Figura 7.4. presenta la distribución de tamaño de poro de dichos morteros.

Tabla 7.2. Porosidad total y diámetro medio de poro de los diferentes morteros

	CEM I 42,5R	CEM I 52,5N/SR	BL I 52,5R	CAC
	Porosidad total (%)			
Sin aditivo	14,16	12,22	17,60	8,58
SP1	11,18	10,63	13,12	7,98
SP2	13,80	12,99	11,97	8,52
SP3	13,34	10,35	9,64	7,12
SP4	12,69	11,54	11,97	7,16
	Tamaño medio de poro (μm)			
Sin aditivo	0,0561	0,0540	0,0681	0,1390
SP1	0,0603	0,0535	0,0836	0,1874
SP2	0,0477	0,0639	0,0552	0,0786
SP3	0,0722	0,0568	0,0845	0,1720
SP4	0,0579	0,0448	0,0740	0,1035

La presencia de aditivos PCE produce en general una disminución de la porosidad total de los morteros y un ligero incremento del tamaño medio de poro, no existiendo diferencias significativas entre los diferentes aditivos. Se observa además que la menor porosidad y los mayores valores de tamaño medio de poro los presentan los morteros de CAC.

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

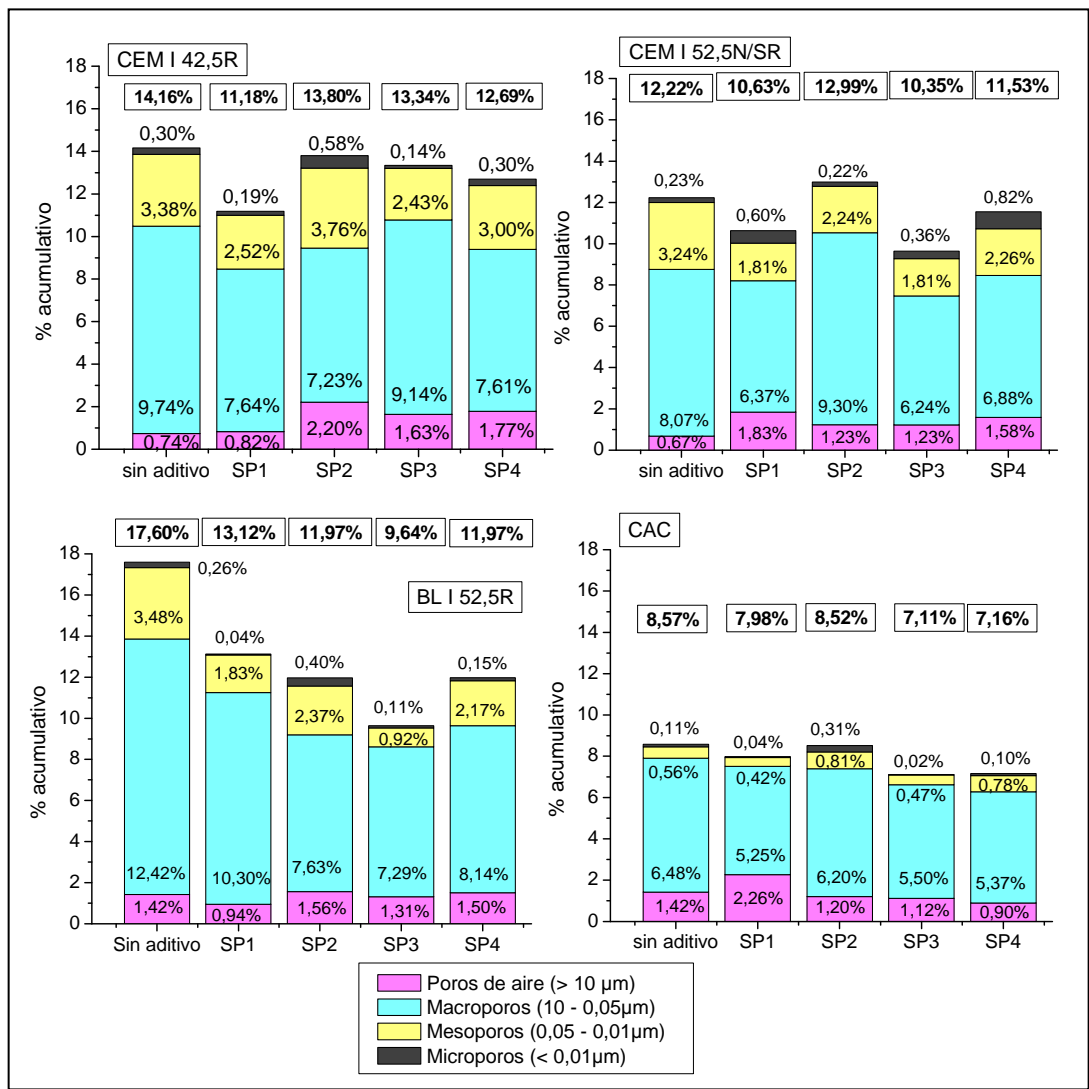


Figura 7.4. Distribución de tamaño de poro de las probetas de mortero de los cementos, en ausencia y presencia de aditivos PCE

El análisis de las gráficas de la Figura 7.4 muestra que la presencia de aditivos PCE produce, en general, un ligero incremento del porcentaje de poros mayores de 10 μm (poros de aire) y un descenso del porcentaje de macroporos, mesoporos y microporos.

Las Figura 7.5 muestra los valores de las resistencias a flexotracción y compresión de los distintos morteros de cemento con y sin aditivos PCE.

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

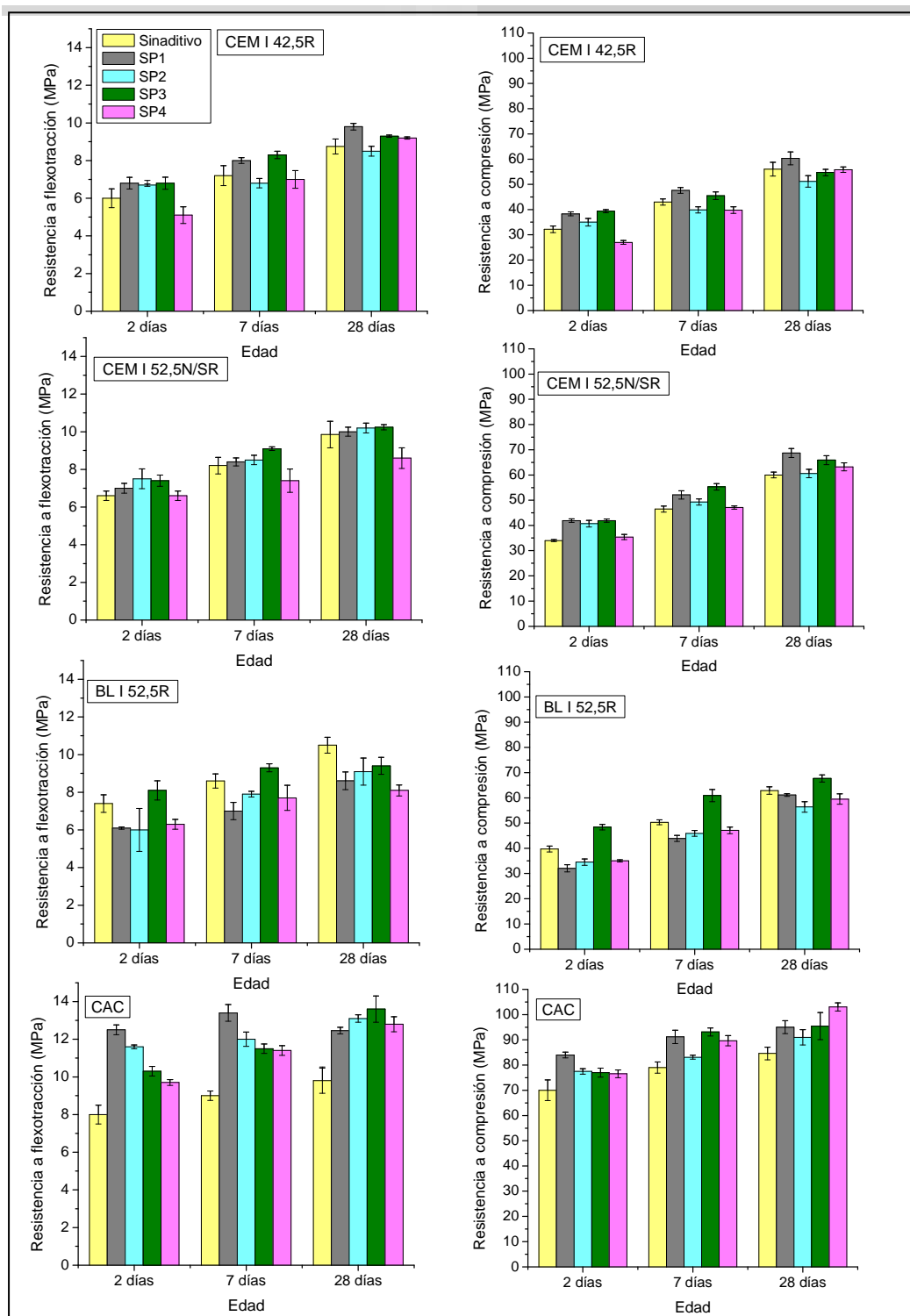


Figura 7.5. Resistencias a flexotracción y compresión de las probetas de mortero en ausencia y presencia de aditivos PCE

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Como se puede observar en la Figura. 7.5. las resistencias a flexotracción de los morteros de CEM I 42,5R y CEM I 52,5N/SR preparados con los aditivos SP1 y SP3 aumentan alrededor de un 10 a un 14 % a 2 y 7 días, mientras que las de compresión lo hacen entre un 12-23% a las mismas edades con respecto a los morteros sin aditivos. La presencia del aditivo SP2 en los morteros de estos cemento no presenta cambios significativos con respecto al mortero sin aditivo en ninguna de las edades estudiadas. Por último, el aditivo SP4 presenta a edades tempranas menores valores de resistencia, tanto a flexotracción como a compresión. A 28 días las resistencias a flexotracción y a compresión de todos los morteros con aditivo alcanzan valores semejantes a las correspondientes sin aditivo.

En los morteros de BL I 52,5R, tan solo la presencia del aditivo SP3 aumenta a los 7 días las resistencias mecánicas a flexión alrededor de un 9 % y a compresión el aumento de resistencias a los 28 días es del 20 %, aproximadamente. Por el contrario SP1, SP2 y SP4 disminuyen los valores resistentes con respecto a las muestras sin aditivo, entre un 3-20 % tanto a flexión como a compresión.

En los morteros de CAC la presencia de todos los aditivos PCE aumentan los valores resistentes de las probetas de mortero. A la edad de 28 días los cuatro aditivos aumentan alrededor de un 28 % las resistencias a flexotracción y un 15 % a compresión con respecto al mortero sin aditivo.

7.3.2.2. Determinación del contenido de aire en el mortero fresco

El porcentaje de aire ocluido en los morteros de CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR, BL I 52,5R y CAC en ausencia y presencia del aditivo SP3, se muestra en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Porcentaje de aire ocluido en los diferentes morteros de cemento

	CEM I 42,5R	CEM I 52,5 N/SR	BL I 52,5R	CAC
Sin aditivo	9,7 ± 0,4	9,5 ± 0,4	5,3 ± 0,1	5,5± 0,1
Con SP3	14,5 ± 0,0	17,3 ± 1,2	11,5 ± 0,0	5,9± 0,1

Se puede observar que la presencia del aditivo SP3 aumenta el contenido de aire ocluido de todos los morteros, siendo este aumento del 50% para CEM I 42,5R, del 82% para CEM I 52,5N/SR y del 116% para BL I 52,5R, mientras que en los morteros de CAC ese aumento es de tan solo 7 %.

7.3.2.3. Caracterización microestructural de los morteros por SEM/EDX

La Figura 7.6 muestra las imágenes de SEM (35x) de los morteros de CEM I 52,5N/SR sin aditivo y con SP3, donde se observa la mayor presencia de poros de aire en los morteros con aditivo. Similares resultados se obtuvieron en los morteros de CEM I 42,5R y BL I 52,5R.

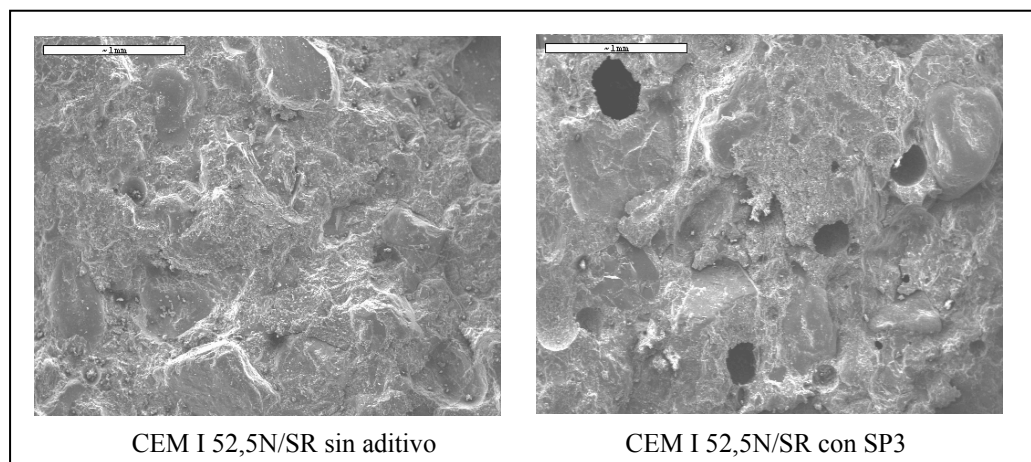


Figura 7.6. Imágenes de SEM de los morteros de CEM I 52,5N/SR en ausencia y presencia de SP3 (35x)

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

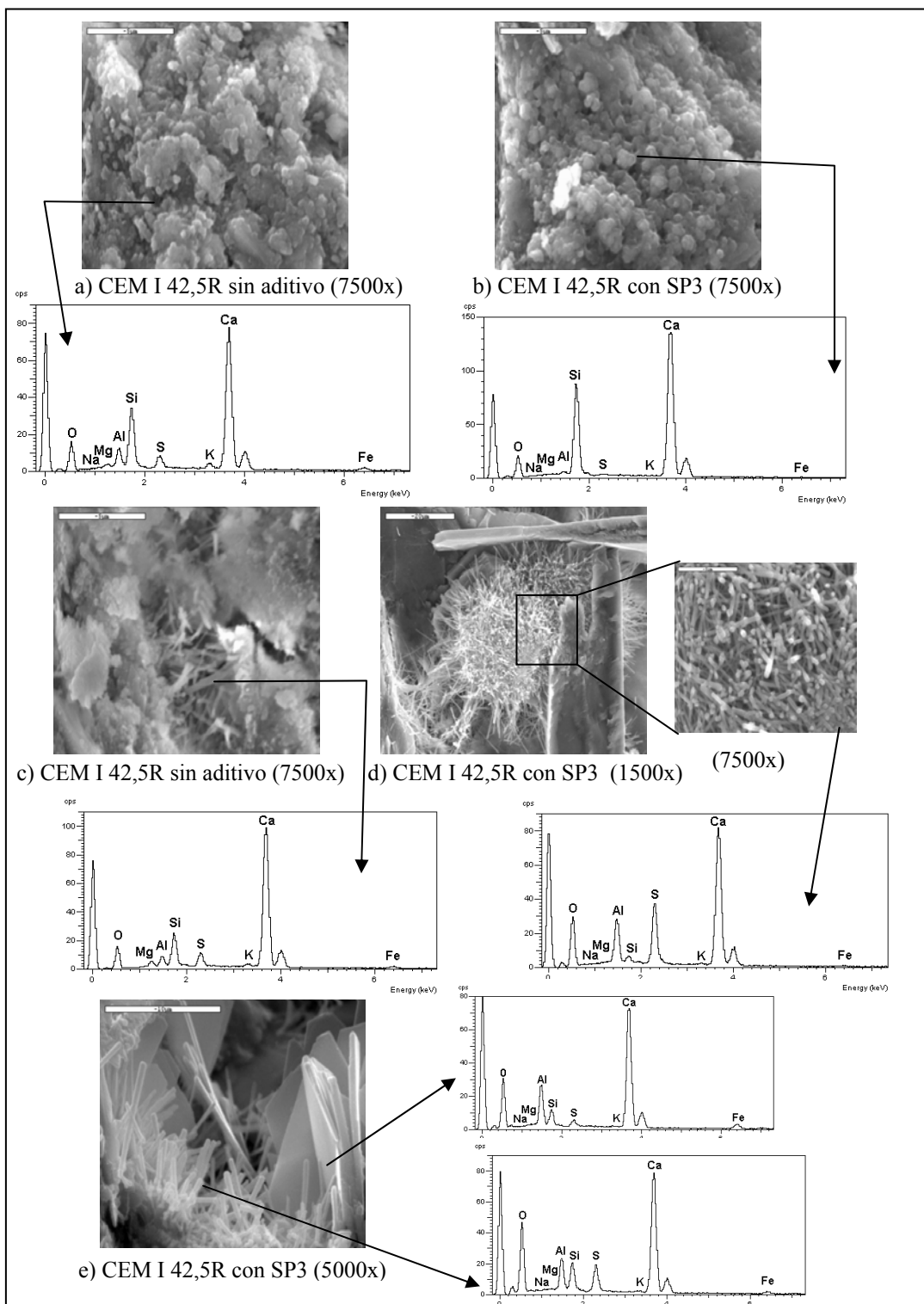


Figura 7.7. Imágenes de SEM y análisis por EDX de los morteros de CEM I 42,5R en ausencia y presencia de SP3

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

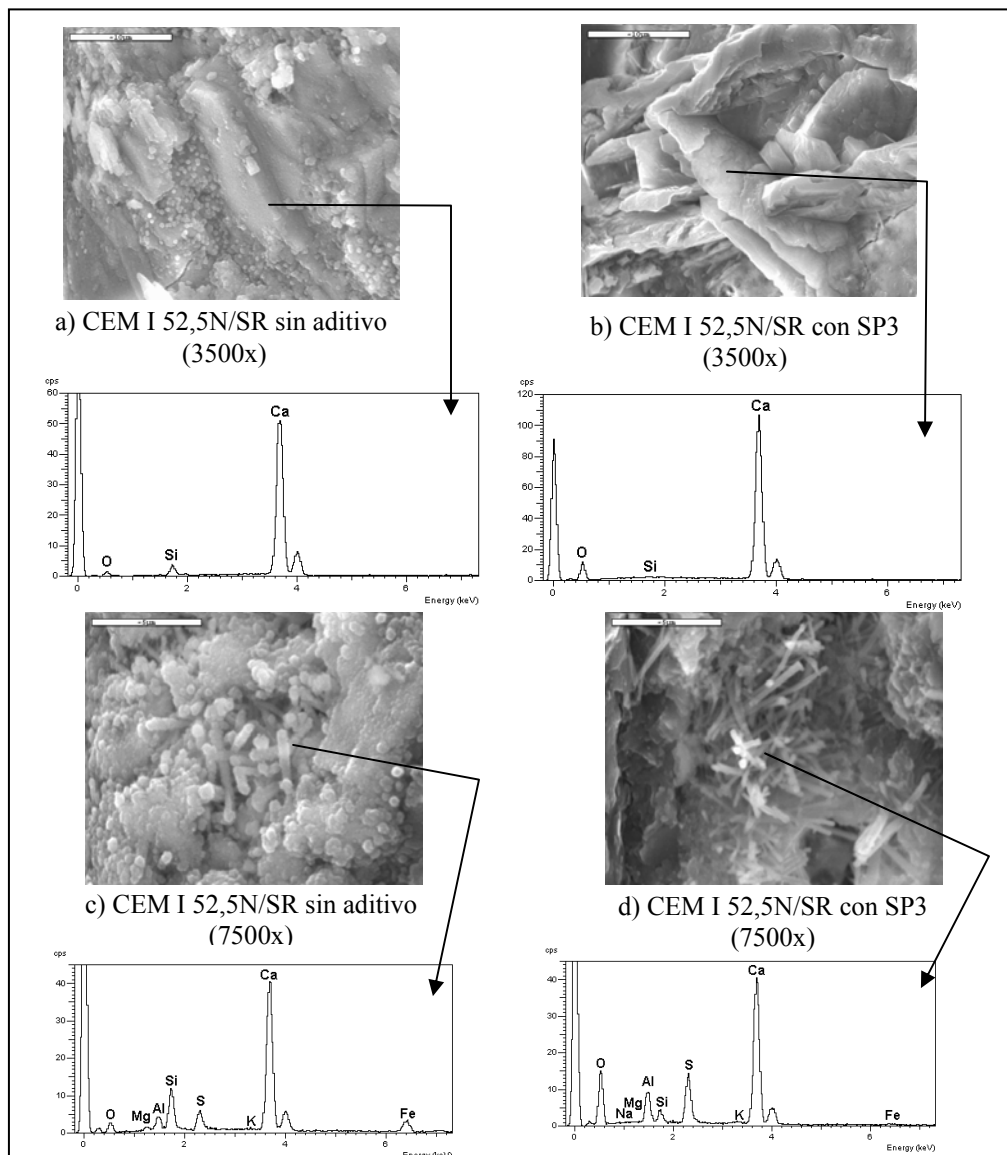


Figura 7.8. Imágenes de SEM y análisis por EDX de los morteros de CEM I 52,5N/SR en ausencia y presencia de SP3.

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

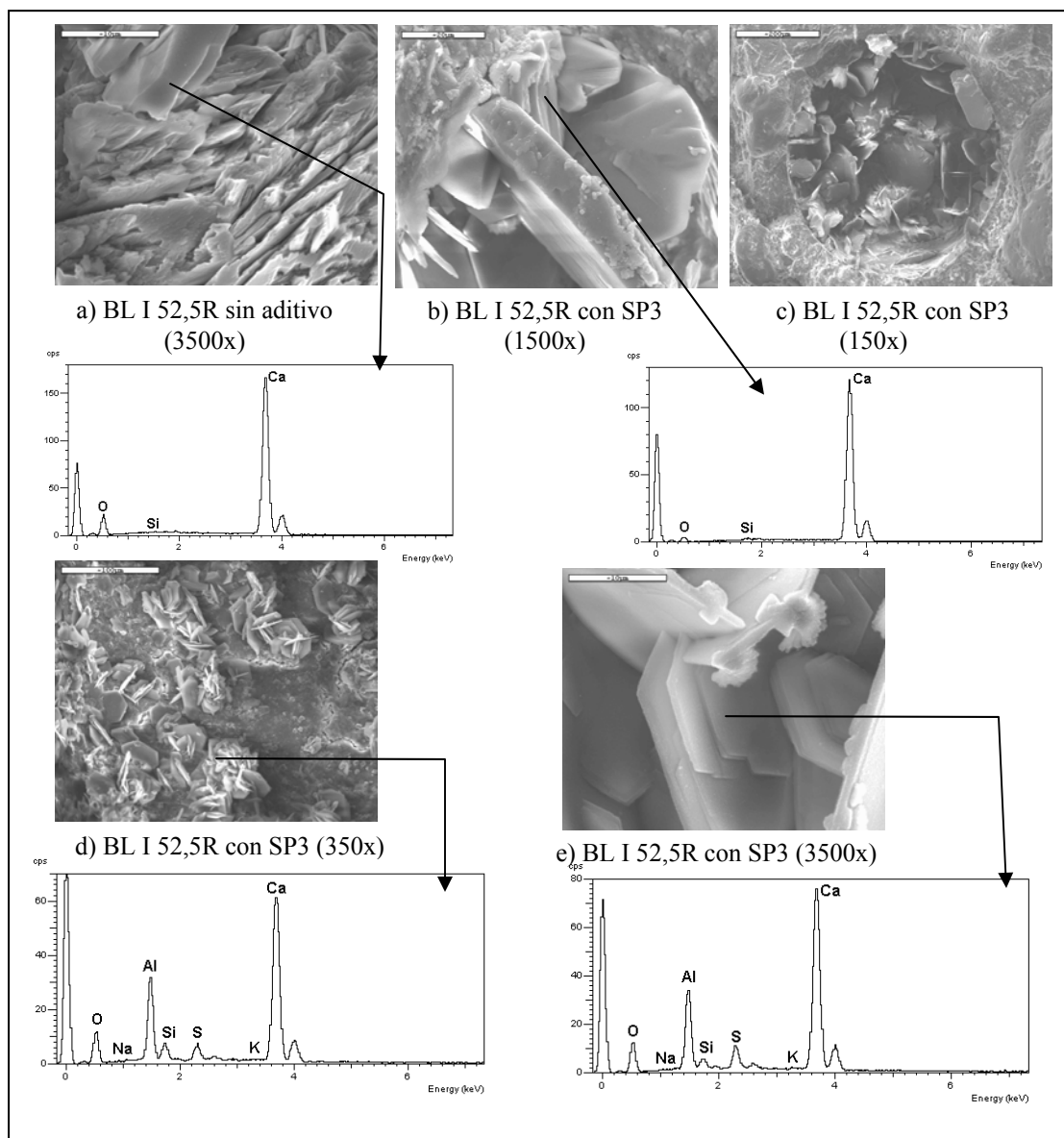


Figura 7.9. Imágenes de SEM y análisis por EDX de los morteros de BL I 52,5R en ausencia y presencia de SP3

Las imágenes de SEM mostradas en la Figura 7.7. resaltan las diferencias observadas en la microestructura de los morteros de CEM I 42,5R sin y con el aditivo SP3. Se observa que el gel formado en el mortero sin aditivo es ligeramente más compacto que el generado en el mortero con SP3 (Figura 7.7 a y b). Además, en este último mortero se

forma una etringita de menor tamaño y en mayores acúmulos que en el mortero sin aditivo (Figura 7.7 c y d). Por último, en presencia de aditivo se observan unas placas de gran tamaño junto a depósitos de etringita, y que tras su análisis por EDX parecen tratarse de placas de monosulfoaluminato cálcico o bien algún tipo de aluminatos cálcicos hidratados. En ambos casos son compuestos con estructura tipo AFm, en la que el aditivo puede intercalarse y formar una fase organo-mineral.

Con respecto a los morteros de CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, el estudio por SEM/EDX muestra placas de portlandita orientadas y rodeadas de gel en los morteros sin aditivo, mientras que en presencia de SP3, las placas de portlandita se muestran más desordenadas y con menos gel a su alrededor (Figuras 7.8 a y b y 7.9 b). En el mortero de BL I 52,5R con SP3 se observan además numerosas placas hexagonales en los poros que pueden deberse, muy probablemente a carbonato cálcico (Figura 7.9 c). En los morteros de CEM I 52,5N/SR con aditivo SP3, y tal y como ocurría en los morteros de CEM I 42,5R se genera una etringita más fina con respecto al mortero sin aditivo (Figuras 7.8. c y d, respectivamente).

Por último, en las imágenes de SEM de los morteros de BL I 52,5R con SP3 se ha detectado la presencia de abundantes placas hexagonales (Figuras 7.9.d y e) semejantes a las observadas en el mortero de CEM I 42,5R con aditivo, y que corresponden a la fase monosulfoaluminato cálcico o a aluminatos cálcicos hidratados o posiblemente a una fase organo-mineral.

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

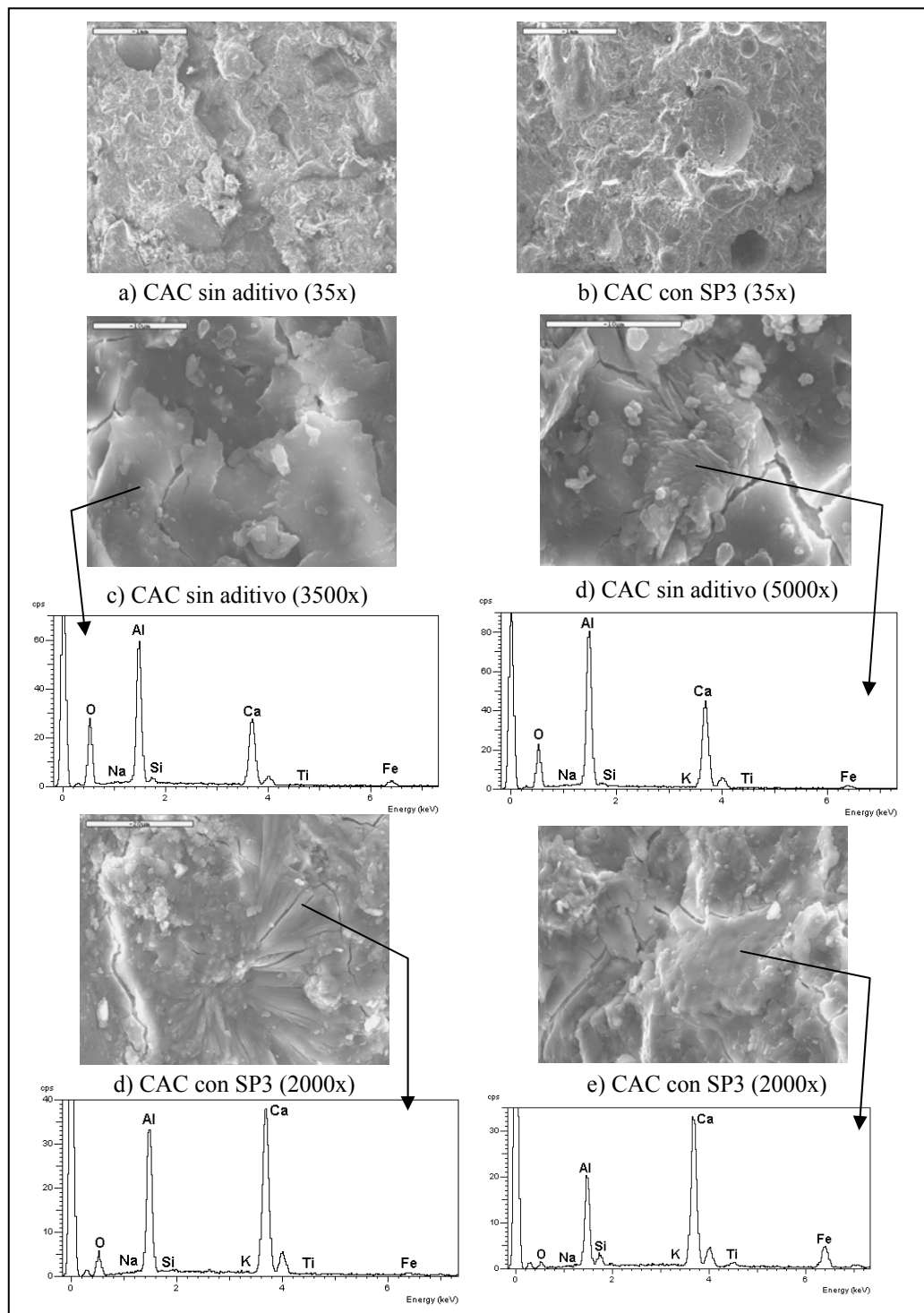


Figura 7. 10. Imágenes de SEM y análisis por EDX de morteros de CAC sin y con aditivo SP3

En la Figura 7.10 se puede ver que en general, la presencia del aditivo SP3 en los morteros de CAC produce mayor número de poros de aire que en el mortero sin aditivo (Figura 7.10 a y b). Sin embargo, dicho incremento del contenido de poros de aire es menor al que los aditivos inducen en los restantes morteros estudiados. El análisis del mortero sin aditivo se observa la presencia de placas correspondientes a hidratos hexagonales (ver Figura 7.10c y d), mientras que análisis del mortero con SP3 muestra una mayor cantidad de cemento anhidro (ver Figura 7.10 e y f).

7.3.3. Durabilidad de morteros frente a ciclos hielo-deshielo

A la vista de los resultados reológicos (ver Capítulo 5), y del efecto reductor de agua y de incremento de las resistencias, se decidió realizar los ensayos de durabilidad con el aditivo SP3, por ser el aditivo que mejor comportamiento presentaba. Los valores de la media de los pesos de las probetas a lo largo de los ciclos se presentan en la Figura 7.11.

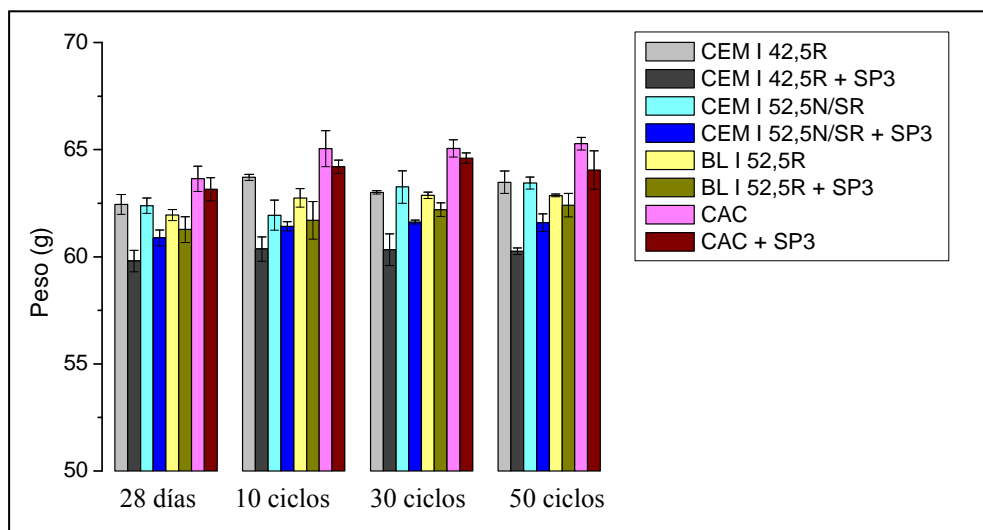


Figura 7.11. Evolución de la media de los pesos de las probetas de mortero de cada cemento, sin y con SP3, a lo largo del ensayo hielo-deshielo.

En primer lugar, se puede observar que los pesos de los morteros sin aditivo son ligeramente mayores que los correspondientes morteros con aditivo, debido al menor contenido de agua de amasado. Las mayores diferencias en el peso de los morteros se

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD
DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

manifiestan en el CEM I 42,5R, donde la presencia de 1,2 mg polímero SP3/g cemento reduce aproximadamente en un 4 % el peso de las probetas. Para los cementos CEM I 52,5N/SR, BL I 52,5R y CAC el porcentaje de reducción del peso en presencia de aditivo es muy pequeño.

El peso de las probetas de todos los morteros aumenta ligeramente a partir de los 10 ciclos de hielo/deshielo, manteniéndose practicamente constante este valor hasta los 50 ciclos. No se observan diferencias en el comportamiento entre los morteros de los diferentes cementos, ni en presencia o ausencia del aditivo SP3.

En la Figura 7.12 se muestran los valores de resistencia a compresión de las probetas de mortero, al inicio del ensayo (28 días de curado) y tras los 10, 30 y 50 ciclos de hielo/deshielo.

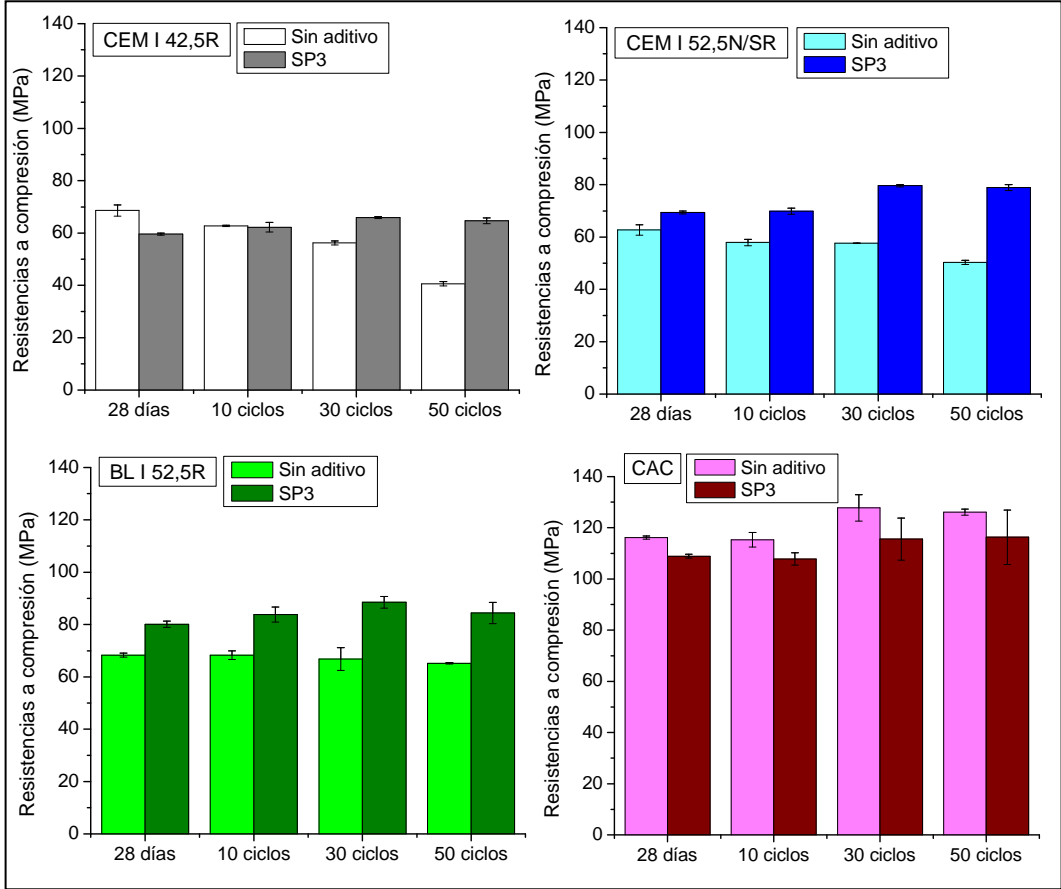


Figura 7.12. Resistencias a compresión de las probetas de mortero de los cementos, en ausencia y presencia de aditivo SP3 tras ciclos hielo/deshielo

En ausencia de aditivo, las resistencias mecánicas de los morteros de CEM I 42,5R disminuyen progresivamente a medida que avanzan los ciclos, hasta llegar a alcanzar a los 50 ciclos una reducción del 41 %. Sin embargo, en los morteros con SP3 el comportamiento es diferente. No se produce descenso de las resistencias según progresan los ciclos. Al final del ensayo (50 ciclos) las resistencias de estos morteros son un 37% superiores a las de los morteros sin aditivo

Esta tendencia es la misma que se observa en los morteros de los cementos CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R, donde en ausencia de aditivo, las resistencias mecánicas disminuyen ligeramente a lo largo del ensayo, mientras que en presencia de 1,2 mg polímero SP3/g de cemento, las resistencias se ven incrementadas progresivamente.

Con respecto al cemento CAC, las resistencias a compresión de los morteros en ausencia y presencia de 0,4 mg polímero SP3/g de cemento aumentan ligeramente y según avanzan los ciclos.

7.4. DISCUSIÓN

Los resultados presentados en este Capítulo nos permiten evaluar la influencia que la presencia de aditivos superplastificantes de tipo PCE tiene sobre el comportamiento mecánico, microestructural y durable de determinados morteros de cemento.

7.4.1. Cementos basados en Portland

El efecto reductor de agua de los aditivos PCE empleados en esta Tesis es evidente en la preparación de los morteros de los cementos CEM I 42,5R, CEM I 52,5N/SR y BL I 52,5R. Este comportamiento era el esperado de acuerdo a las características inherentes de estos aditivos (Edmeades, R.M., *et al.* 1998; Spiratos, N. *et al.* 2006).

El aditivo SP3 es el que más reduce el contenido de agua en esos tres morteros de cemento (especialmente en el mortero de BL I 52,5R). Esto se explica por la elevada dispersión que este aditivo induce entre los flóculos, ya que su estructura se encuentra en el rango óptimo de GC/GE (0,1-0,2), como ya se demostró en el capítulo anterior a través de los ensayos reológicos. Este aditivo era el único que inducía un incremento destacado en la fluidez de las pastas de BL I 52,5R (apartado 5.3.2.2.).

Esta reducción en el contenido de agua en los morteros se manifiesta en una reducción de la porosidad total de los mismos. De acuerdo con los datos de la Tabla 7.2 esa reducción en la porosidad varía dependiendo del tipo de mortero; siendo de un 10-20 % para los morteros de CEM I 42,5R, de un 6-15 % para los morteros de CEM I 52,5N/SR y de un 25-30 % en los morteros de BL I 52,5R. Sin embargo, esta reducción de agua no supone un refinamiento de la estructura porosa, ya que disminuye el porcentaje de poros pequeños (inferior a 10 μm), aumentando el de poros grandes (superior a 10 μm). Estos resultados fueron confirmados a través de las medidas de aire ocluido de los morteros (Ver Tabla 7.3) en donde se observa un incremento de entre un 50-116 % de este aire en los morteros preparados con aditivo SP3. También se pudo observar este incremento en poros grandes a través del estudio realizado por SEM (ver Figura 7.6).

A pesar de esa disminución en la porosidad de los morteros, no se observa un incremento significativo de las resistencias mecánicas. En los morteros de CEM I 42,5R y CEM I 52,5N/SR los aditivos SP1, SP2 y SP3 aumentan ligeramente las resistencias mecánicas, mientras que en los morteros del cemento BL I 52,5R, únicamente el aditivo SP3 influye de manera positiva, incrementando dichas resistencias. El aditivo SP4 por el contrario, disminuye las resistencias con respecto al mortero sin aditivo. Este efecto negativo del aditivo SP4 está de acuerdo con trabajos previos (Winnefeld, F. *et al.* 2007) donde se demostraba que aditivos de tipo PCE con elevadas cadenas laterales y baja densidad de carga, inducían menores resistencias mecánicas que en los morteros sin aditivo. La baja adsorción de este aditivo debido a su estructura y su baja relación GC/GE explica su bajo efecto fluidificante y efecto reductor de agua y por tanto su nulo efecto en el desarrollo resistente.

Según la bibliografía (Ramachandran, V.S. *et al.* 1998; Collepardi, M. 1998; Erdogdu, S. 2000; Papayianni, I. *et al.* 2005) la presencia de aditivos superplastificantes aumenta las resistencias mecánicas de morteros y hormigones como consecuencia de la reducción de la relación agua/cemento. Incluso se ha señalado por ciertos autores, el incremento de dichas resistencias aún manteniendo una misma relación a/c, como consecuencia de una mejor distribución de los productos de hidratación (Neville, A.M. 1997; Sahmaran, M. *et al.* 2006). En los morteros estudiados en esta Tesis, sin embargo, dado que la reducción de agua no es muy elevada y que se produce un incremento de poros mayores de 10 μm , el efecto sobre el incremento de las resistencias mecánicas no es tan acusado.

Con respecto a la microestructura de los morteros estudiada por SEM/EDX, el incremento de poros de aire no es el único efecto que la presencia del aditivo SP3 induce. Según Zingg (Zingg, A. 2008) la presencia de aditivos superplastificantes afecta a la microestructura de pastas de cemento, fundamentalmente en tres direcciones: i) modificando el tamaño y la forma de los hidratos; ii) cambiando la distribución de los productos de hidratación y iii) disminuyendo la incidencia de la formación de aglomerados.

En el presente trabajo de investigación se ha constatado que la presencia del aditivo SP3 produce los siguientes efectos:

- Una disminución del tamaño de los cristales de etringita. Esto había sido observado también por otros autores (Prince, W. *et al.* 2003; Pourchet, S. *et al.* 2006).
- Los cristales de portlandita se encuentran menos orientados y con menor cantidad de gel a su alrededor. En general, las diferencias en la cristalización de la etringita y la portlandita pueden ser consecuencia de las diferencias en concentración iónica de la fase acuosa en presencia de aditivo. Los aditivos superplastificantes pueden formar complejos de tipo quelato con los iones Ca^{2+} disminuyendo así su concentración en la fase acuosa e impidiendo la nucleación y precipitación de hidratos que contengan calcio (Mollah, M.Y.A *et al.* 2000).

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

- Se observa mayor cantidad de cristales hexagonales debidos a la presencia de monosulfoaluminato cálcico o aluminatos cálcicos hidratados que pueden intercalar aditivos y formar fases organo-minerales. La presencia de estos compuestos de tipo AFm o monosulfoaluminato ya se confirmó a través de ^{27}Al RMN MAS en el cemento de BL I 52,5R. Hasta la fecha estos cambios minerógicos no habían sido descritos en pastas o morteros con aditivos PCE, aunque otros autores (Prince, W. *et al.* 2003) habían comprobado que en presencia de aditivos de tipo PNS la cantidad de monosulfoaluminato y etringita formados eran equivalentes, mientras que en ausencia de aditivo era predominante la formación de etringita.

Todos los cambios observados en los morteros preparados con SP3 afectan, en último término, a la durabilidad de dichos morteros. En la presente Tesis se ha estudiado la durabilidad de morteros de cemento frente a ciclos hielo/deshielo. Como ya se mostró en la Figura 7.12, la presencia del aditivo SP3 mejora la durabilidad de dichos morteros frente a esos ciclos. La Figura 7.13 muestra el porcentaje de pérdida de resistencias a compresión de los morteros sin aditivo, y la ganancia correspondiente de los morteros con el aditivo SP3.

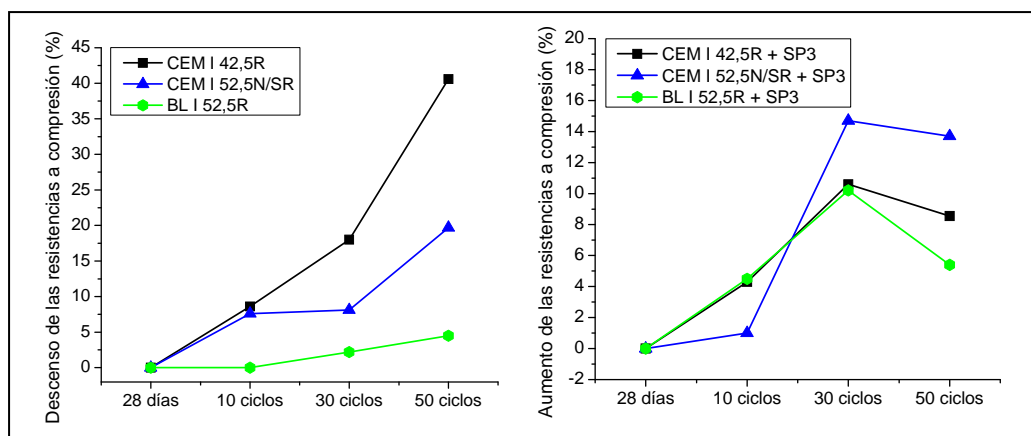


Figura 7.13. Evolución de las resistencias a compresión de las probetas de mortero, en ausencia y presencia de aditivo SP3 tras ciclos hielo/deshielo

En ausencia de aditivo, los tres morteros de cemento pierden capacidad resistente a medida que avanza el número de ciclos, reduciendo sus resistencias finales entre un 5 y un 40 %. La secuencia de los morteros de menor a mayor pérdida resistente es: BL I 52,5R, CEM I 52,5N/SR y CEM I 42,5R.

La presencia del aditivo SP3 incrementa la capacidad resistente de los morteros a lo largo de los ciclos entre un 6-15 %. Este efecto positivo sobre las resistencias mecánicas está relacionado con el incremento de poros de aire que introduce el aditivo y que actúan como puntos de amortiguación de las presiones ejercidas por la formación de hielo (Sabir, B.B. 1997; Roncero, J. *et al.* 2010). Cuando el agua presente en los poros capilares (tamaño inferior a 0,05 μm) se congela, se produce un incremento del volumen del 9%. Se produce por lo tanto una “presión hidrostática” que puede conducir finalmente al deterioro del material (Mehta, P.K. 1986). La presencia de poros de aire supone un espacio en el que dicha presión puede ser adsorbida, evitando la formación de grietas en los morteros.

7.4.2. Cementos de Aluminato de Calcio (CAC)

En los morteros de CAC los cuatro aditivos PCE poseen un efecto reductor de agua muy similar (alrededor de un 13 %) (Ver Tabla 7.1 y Figura. 7.3). Sin embargo, a pesar de la reducción de agua observada, la porosidad total de los morteros con los aditivos PCE no presenta cambios significativos y tiene escasa influencia en la distribución de su estructura porosa. En estos morteros no se observa un incremento en el porcentaje de poros de aire ($> 10 \mu\text{m}$), lo que concuerda con el escaso incremento de aire ocluido determinado en los mismos (ver Tabla 7.3). Este menor porcentaje de poros de aire en los morteros de cemento CAC con aditivo explicaría el incremento de resistencias mecánicas observado así como el comportamiento durable frente a ciclos hielo-deshielo muy semejante con respecto a morteros sin aditivo.

Los resultados observados por SEM indican que la presencia del aditivo SP3 produce un retraso en la hidratación del CAC, con un mayor contenido de partículas anhidras, y confirman los resultados obtenidos, a edades más cortas, por DRX, FTIR y ²⁷Al RMN MAS y ATD/TG.

7.5. CONCLUSIONES PARCIALES

Las principales conclusiones obtenidas en este estudio en cuanto a la reducción de agua, microestructura y comportamiento resistente y durable de morteros de cemento en presencia de aditivos son:

- a. Los aditivos PCE utilizados en esta Tesis Doctoral reducen el contenido de agua necesaria para preparar morteros de cemento con igual consistencia. Este efecto se ha observado con todos los cementos empleados en este estudio. Las características estructurales de los aditivos y la naturaleza de los cementos afectan de diferente manera a esa reducción de agua. En los cementos basados en Portland el aditivo SP3 es el que más reduce la relación agua/cemento; mientras que el aditivo que menos reduce dicha relación es el SP4. En los morteros de CAC todos los aditivos reducen el contenido de agua en cantidades semejantes.
- b. La microestructura de los morteros de cemento se ve afectada por la presencia de los aditivos PCE, produciéndose cambios tanto en la porosidad como en la morfología de los productos de reacción formados.

En los morteros basados en cementos Portland:

- b.1. La presencia de los aditivos PCE reduce la porosidad de los morteros como consecuencia del menor contenido de agua necesario para su preparación. No se observa, sin embargo, un refinamiento de la estructura porosa, ya que aumenta el contenido de poros mayores de 10 μm . El contenido de aire ocluido en los morteros en estado fresco aumenta entre un 50-116 % en presencia del aditivo SP3.

b.2. La morfología y el tamaño de los cristales de los productos de hidratación formados en los morteros con el aditivo SP3 son diferentes a los obtenidos en ausencia de aditivo. Se produce una disminución del tamaño de los cristales de etringita y, los cristales de portlandita se encuentran menos orientados. Se identifican además fases de tipo monosulfoaluminato o aluminatos cálcicos hidratados que puedan formar con los aditivos una fase organo-mineral.

En los morteros basados en CAC:

b.3. La presencia de los aditivos PCE no produce una disminución de la porosidad total de los morteros, ni se produce un incremento de los poros de aire. La inclusión de aire en los morteros con el aditivo SP3 no es significativa.

b.4. A los 28 días hidratación y en presencia del aditivo SP3 se observan por SEM/EDX una mayor cantidad de partículas anhidras, lo que confirma el retraso en su hidratación, ya observado a edades más tempranas en pastas a través de diferentes técnicas instrumentales.

c. La presencia de aditivos PCE incrementa ligeramente las resistencias mecánicas de los morteros basados en cemento Portland. En morteros de CAC, a pesar de la escasa reducción de la porosidad, también aumentan las resistencias mecánicas.

d. La durabilidad frente a ciclos hielo-deshielo de los morteros basados en cemento Portland mejora con la utilización del aditivo SP3. Esto es debido al incremento en el contenido de poros de aire que genera el aditivo y que proporciona espacios adicionales para adsorber la presión hidrostática producida por el incremento de volumen del agua al congelarse. Los morteros de CAC en presencia de SP3 no presentan mejoras durables frente a ciclos hielo-deshielo debido a que en estos morteros no se generan poros de aire adicionales.

BIBLIOGRAFIA

Collepari, M. (1998). "Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete" *Cement Concrete Composites*, 20 pp. 103-112.

Edmeades, R.M.; Hewlett, P.C. (1998). "Cement admixtures" en "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" IV Edition. Ed. P.C. Hewlett pp. 837-902.

Erdogdu, S. (2000). "Compatibility of superplasticizers with cements different in composition". *Cement Concrete Research* 30, pp. 767-773.

Mehta, P.K. (1986). "Concrete. Structure, properties and materials". Prentice-Hall Ed, USA.

Mollah M.Y.A.; Adams W.J.; Schennach R.; Cocke D.L. (2000). "A review of cement-superplasticizer interactions and their models". *Advances in Cement Research* 12 (4), pp. 153-161.

Neville, A.M. (1997). "Properties of concrete". Ed. Longman.

Papayianni, I.; Tsohos, G.; Oikonomou, N.; Mavria, P. (2005). "Influence of superplasticizers type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures" *Cement Concrete Composites*, 27, pp. 217-222.

Prince, W.; Espagne, M.; Aïtcin, P.C. (2003). "Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility". *Cement Concrete Research*, 33 pp. 635-641.

Pourchet, S.; Comparet, C.; Nonat, A.; Maitresse P. (2006). "Influence of three types of superplasticizers on tricalciumaluminate hydration in presence of gypsum" *International Conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, Sorrento SP* 239-11 pp. 151-167.

Puertas, F.; Santos, H.; Palacios, M.; Martínez-Ramírez, S. (2005). "Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes". *Advances in Cement Research* 17 (2), pp. 77-89.

Ramachandran, V.S.; Malhotra, V.M.; Jolicoeur, C.; Spiratos, N. (1998). "Superplasticizers: properties and applications in concrete". CANMET, Canada.

Roncero, J. *et al.* (2010). "Aditivos químicos para hormigón estructural" Monografía ACHE.

Sabir, B.B. (1997). "Mechanical Properties and Frost Resistance of Silica Fume Concrete" *Cement Concrete Composites*, 19 pp. 285-294.

Sahmaran, M.; Christianto, H.A.; Yaman, I.Ö. (2006). "The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars". *Cement Concrete Composites*, 28, pp. 432-440.

7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO, MICROESTRUCTURA Y DURABILIDAD DE MORTEROS EN PRESENCIA DE ADITIVOS PCE

Spiratos, N.; Pagé M.; Mailvaganam N.P.; Malhotra V.M.; Jolicoeur C. (2006). "Superplasticizers for concrete. Fundamentals, technology and practice". Handy Chemicals Ed.", Canada.

UNE-EN 196-1: 1996. "Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas".

UNE-EN 12467:2006/A2:2007 "Placas planas de fibrocemento. Especificaciones del producto y métodos de ensayo".

UNE 80-116-86: 1986. "Métodos de ensayo de cementos. Determinación de la resistencia mecánica de los cementos naturales rápidos".

Winnefeld, F.; Becker, S.; Pakusch, J.; Götz T. (2007). "Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems". Cement Concrete Composites 29, pp. 251-262.

Zingg, A. (2008). "Cement-superplasticizer interaction: link between macroscopic phenomena and microstructural data of the early cement hydration". Tesis Doctoral, Zurich.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES FINALES Y **LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DE** **FUTURO**

8.1. CONCLUSIONES FINALES

Las conclusiones finales que se pueden extraer del presente trabajo de investigación, de acuerdo con los objetivos específicos inicialmente planteados son:

En relación a la compatibilidad de aditivos PCE con diferentes estructuras moleculares y cementos normalizados de diferente finura, contenido en aluminatos, adición mineral y composición mineralógica.

La compatibilidad entre aditivos PCE y cementos depende fundamentalmente de las características estructurales de los aditivos y de la naturaleza de los cementos.

1. Influencia de las características estructurales de los aditivos

- 1.1. La característica estructural de los aditivos, empleados en esta Tesis Doctoral, que afecta principalmente a la adsorción de los mismos sobre pastas de cemento es el contenido de grupos carboxilatos; siendo mayor la adsorción cuanto mayor es el contenido de estos grupos. La secuencia de adsorción de mayor a menor en los aditivos superplastificantes utilizados en esta Tesis Doctoral es: SP1 > SP2 > SP3 > SP4.
- 1.2. La incorporación de los aditivos PCE en las suspensiones de cemento reduce el potencial zeta de esas partículas hacia valores próximos a 0 mV. Consecuentemente la contribución electrostática de los cuatro aditivos a la dispersión de las partículas es prácticamente despreciable, siendo la repulsión estérica el mecanismo predominante.

1.3. La presencia de aditivos PCE produce, en general, un descenso de la viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalla en las pastas de cemento; dependiendo este descenso de la dosificación y de la estructura del aditivo. Cuanto mayor es la dosificación mayor es la reducción de los parámetros reológicos. A dosificaciones iguales o inferiores a 0,4 mg polímero/g de cemento las diferencias estructurales de los aditivos no son determinantes en el descenso del esfuerzo umbral de cizalla, mientras que a dosificaciones superiores (1,2 mg polímero/g cemento) esas diferencias estructurales son significativas en el citado parámetro. Sin embargo, en las pastas de CAC no son determinantes las diferencias estructurales de los aditivos a ninguna de las dosificaciones empleadas.

1.4. El descenso del esfuerzo umbral de cizalla en las pastas de cemento basados en Portland depende de una relación de compromiso entre la cantidad de aditivo adsorbido (relacionada con el contenido de grupos carboxilato) y del efecto estérico ejercido por las cadenas laterales de poliéteres. De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo dicha relación óptima GC/GE de compatibilidad, para los aditivos estudiados, está comprendida entre 0,1-0,2. En las pastas de CAC esta relación GC/GE no es determinante.

2. Influencia de la naturaleza de los cementos

2.1. Cementos con similar composición química y mineralógica y diferente finura.

- La dosificación de aditivo requerida para llegar a una fluidez determinada es mayor cuanto mayor es la finura de dicho cemento.

2.2. Cementos con diferente contenido en C_3A y sulfatos solubles.

- La cantidad de aditivo adsorbido por la fase sintética C_3A es muy superior a la adsorbida por el C_3S , como consecuencia de su elevado potencial zeta más positivo, y a la posible intercalación de aditivos en la formación de una fase órgano-mineral. En presencia de sulfatos solubles, la adsorción de aditivos

sobre el C_3A disminuye indicando una adsorción competitiva entre los sulfatos y los aditivos sobre las partículas de C_3A .

- El contenido en C_3A y sulfatos solubles son parámetros esenciales que determinan la adsorción de los aditivos sobre las pastas de cemento y el efecto fluidificante que los mismos inducen. En el CEM I 52,5N/SR con una relación molar elevada sulfatos solubles/ C_3A , los sulfatos reaccionan con el C_3A y el agua formando etringita, y los aditivos se adsorben preferentemente sobre las fases silicatos, aunque también sobre la etringita, ejerciendo el efecto dispersante deseado. En el cemento BL I 52,5R, por el contrario, con una baja relación molar sulfatos/ C_3A , la incorporación de los aditivos afecta en menor medida a los parámetros reológicos, debido a su alto contenido en C_3A que adsorbe aditivo y a la formación de una fase organo-mineral con aditivo intercalado. Se concluye, pues, que la compatibilidad cemento-aditivo disminuye al disminuir la relación molar sulfatos solubles/ C_3A .

2.3. Cementos con diferentes adiciones minerales

- Los aditivos se adsorben no sólo sobre las partículas de cemento, sino también sobre las adiciones minerales. La ceniza volante y la escoria de horno alto adsorben aditivos PCE en menores cantidades que el cemento; mientras que la caliza presenta valores de adsorción ligeramente superiores.
- La adsorción de los cuatro aditivos sobre el cemento con ceniza volante (CEM II/AV 42,5R) es muy semejante a la que presenta el cemento sin adición. Asimismo, el efecto dispersante de esos aditivos PCE sobre este cemento es similar al inducido en las pastas de cemento sin adición.
- La adsorción de los aditivos PCE sobre el cemento con caliza (CEM II/BL 32,5R) es superior a la que presenta el cemento de referencia. Sin embargo, el efecto fluidificante inducido por estos aditivos es menor debido a la mayor finura de este cemento CEM II/BL 32.5R .

- La adsorción de los aditivos PCE sobre el cemento con escoria granulada de horno alto (CEM III/B 32,5R) es muy inferior a la que presenta el cemento sin adición. Sin embargo, esas pastas con aditivo son las que presentan los mayores incrementos de la fluidez, incluso a bajas dosificaciones. Ello es debido al bajo contenido en clínker (y por tanto de aluminatos) y a la efectiva adsorción por parte de la escoria granulada de horno alto.
- Estos estudios demuestran que la compatibilidad entre aditivos y cementos con adiciones depende de la naturaleza de la adición mineral.

2.4. Cementos con diferente composición mineralógica

- El potencial zeta más positivo de las pastas de CAC es el responsable de que los aditivos (independientemente de su relación GC/GE) se adsorban sobre las partículas de cemento con una diferente conformación presentando un mayor número de puntos de anclaje. Se podría considerar que la conformación de los PCE sobre el cemento CAC estaría más próxima a una conformación tipo *train* que a una tipo *loop*, que es la conformación más probable que adoptan los aditivos sobre los otros cementos estudiados. Este tipo de conformación tipo *train* originaría un mayor recubrimiento de dichas partículas de cemento, siendo necesaria menor cantidad de aditivo para recubrir totalmente su superficie.
- La menor fuerza iónica de la fase acuosa de las pastas de CAC (con un menor contenido en iones Si^{4+} y SO_4^{2-} y álcalis) influye en el elevado efecto fluidificante inicial de los aditivos PCE en este cemento. Cuánto menor es la fuerza iónica del medio menor es la contracción de las cadenas laterales de éteres, permitiendo una mayor repulsión estérica, y explicando el elevado efecto fluidificante observado.
- Las pastas de CAC aditivadas pierden la fluidez a tiempos muy cortos (alrededor de 15-20 minutos). Esta rápida pérdida de la fluidez podría

deberse a que a la dosificación de aditivo utilizada en este estudio (0,2 y 0,4 mg polímero/g cemento), la superficie de las partículas de cemento no se encuentra totalmente recubierta por el aditivo. En estas condiciones, las fuerzas de Van der Waals predominan sobre las fuerzas de repulsión electrostática y se produce la aglomeración de las partículas.

- Se ha demostrado la baja compatibilidad entre los aditivos PCE y las pastas de CAC.

En relación al efecto de aditivos PCE en la hidratación de los cementos, así como en la naturaleza y microestructura de los productos de reacción formados.

1. Los aditivos basados en PCE producen retraso en los procesos de hidratación de los cementos, siendo este efecto mayor cuanto mayor es la dosificación del aditivo. Los aditivos con mayor contenido en grupos carboxilatos son los que más retrasan los procesos reactivos. Este retraso inducido por los aditivos PCE se observa con todos los cementos basados en Portland; siendo más significativo con el cemento CEM III/B a dosificaciones de tan sólo 0,2 mg PC/g cemento.
2. El efecto de los aditivos PCE en el retraso del proceso de hidratación del CAC es independiente del contenido de grupos carboxilatos de los mismos. Todos los aditivos retrasan de manera importante (entre 2 y 3 horas) la hidratación de este cemento, incluso a dosificaciones de 0,2 mg polímero/g cemento. Este retraso se debe, principalmente, al efecto de recubrimiento de los aditivos sobre las partículas de CAC y al impedimento de la difusión de agua e iones en la superficie de la partícula, y en menor medida al efecto fluidificante inducido por dichos aditivos.
3. La presencia de los aditivos PCE induce un ligero incremento del calor total a iguales tiempos de hidratación. Ello es debido a que dichos aditivos al dispersar los flóculos permiten que el agua contenida entre los mismos se libere en mayor medida y se produzca, posteriormente, una hidratación más eficaz. Este efecto es especialmente destacable con el aditivo SP2, que se encuentra en el rango óptimo de

GC/GE (0,1-0,2). La presencia de los aditivos PCE en pastas de CAC apenas induce incrementos en el calor total desprendido, por lo demuestra que no se produce una intensificación de los procesos reactivos.

4. La presencia del aditivo SP2 en las pastas de los cementos de tipo Portland no afecta a la naturaleza de los productos de reacción, ni a la estructura del gel C-S-H formado; pero sí a la morfología y tamaño de algunos productos de reacción (fundamentalmente etringita y portlandita). En las pastas y morteros con aditivo PCE se identifican fases de tipo AFm que pueden adsorber e intercalar polímeros en su estructura. La presencia de los aditivos SP2 y SP3 en pastas y morteros de CAC no modifica la naturaleza de los hidratos formados, pero sí la cantidad de los mismos. A las 16 h de hidratación se forma un 45% menos de hidratos que en las pastas de CAC, a iguales tiempos, sin aditivo.

En relación al efecto de aditivos PCE sobre la reducción de agua y sobre las propiedades mecánicas y durables de morteros de cemento.

1. Los aditivos PCE reducen el contenido de agua necesaria para preparar morteros de cemento con igual consistencia. Este efecto se ha observado con todos los cementos empleados en este estudio. Las características estructurales de los aditivos y la naturaleza de los cementos afectan de diferente manera a esa reducción de agua. En los cementos basados en Portland el aditivo SP3 es el que más reduce la relación agua/cemento; mientras que el aditivo que menos reduce dicha relación es el SP4. En los morteros de CAC todos los aditivos reducen el contenido de agua en cantidades semejantes.
2. La porosidad de los morteros de cemento se ve afectada por la presencia de los aditivos PCE. En los morteros basados en cementos Portland, los aditivos PCE reducen la porosidad de los morteros como consecuencia del menor contenido de agua necesario para su preparación. No se observa, sin embargo, un refinamiento de la estructura porosa, ya que aumenta el contenido de poros mayores de 10 μm . Sin embargo, en los morteros basados en CAC, la presencia de los aditivos PCE no

produce una disminución de la porosidad total de los morteros, ni se produce un incremento de los poros de aire.

3. La presencia de aditivos PCE incrementa ligeramente las resistencias mecánicas de los morteros basados en cemento Portland. En morteros de CAC, a pesar de la escasa reducción de la porosidad, aumentan las resistencias mecánicas.
4. La durabilidad frente a ciclos hielo-deshielo de los morteros basados en cemento Portland mejora con la utilización del aditivo SP3. Esto es debido al incremento en el contenido de poros de aire que genera el aditivo y que proporciona espacios adicionales para adsorber la presión hidrostática producida por el incremento de volumen del agua al congelarse. Los morteros de CAC en presencia de SP3 no presentan mejoras durables frente a ciclos hielo-deshielo debido a que en estos morteros no se generan poros de aire adicionales.

8.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DE FUTURO

Como consecuencia de la investigación realizada y de las conclusiones obtenidas, se pueden proponer las siguientes nuevas líneas de investigación:

1. Conocer cómo afecta el polimorfismo del C_3A (cúbico, ortorrómbico y monoclinico) en la adsorción e intercalación de los aditivos superplastificantes, estableciendo el efecto de la presencia de sulfatos solubles (cálculos y/o alcalinos) en dicha adsorción. Correlacionar dicho comportamiento con la reología de las pastas y con el proceso de hidratación de esos aluminatos, determinando su efecto sobre la composición y microestructura de los principales productos de reacción (aluminatos cálcicos hidratados, etringita, monosulfoaluminatos cálcicos hidratados, etc.).
2. Conocer el comportamiento de otras adiciones minerales (humo de sílice, esquistos cálcinados, cenizas de cáscara de arroz, etc.) en presencia de aditivos PCE;

determinando su grado de adsorción y su efecto en el comportamiento reológico de las pastas finales. Establecer la selectividad de los aditivos PCE en mezclas de adiciones minerales de distinta composición y reactividad. Selección de los aditivos PCE más adecuados en función de la naturaleza y contenido de las adiciones minerales presentes en los cementos.

3. Profundizar en el comportamiento e incompatibilidad de aditivos PCE y las pastas de cemento CAC. Determinar las cinéticas de adsorción de aditivos PCE en las principales fases anhidras e hidratadas de CAC; determinando el efecto de la temperatura y humedad relativa sobre dicha adsorción. Estudiar la posible intercalación de los aditivos PCE en los principales productos de hidratación del CAC. Determinar la conformación de esos aditivos sobre las partículas de CAC, determinando las fuerzas de interacción (mediante AFM) entre partículas. Correlacionar esa conformación con la reología de las pastas. Definir las características estructurales y composiciones idóneas de los aditivos PCE para su compatibilidad con los cementos de aluminato de calcio.
4. Estudiar en profundidad el efecto de aditivos PCE sobre la micro y nanoestructura de las pastas de cemento (fases hidratadas y micro y nanoporosidad), y correlacionar este estudio con la durabilidad de morteros y hormigones en diferentes ambientes agresivos (ataque químico y físico).

ANEXOS

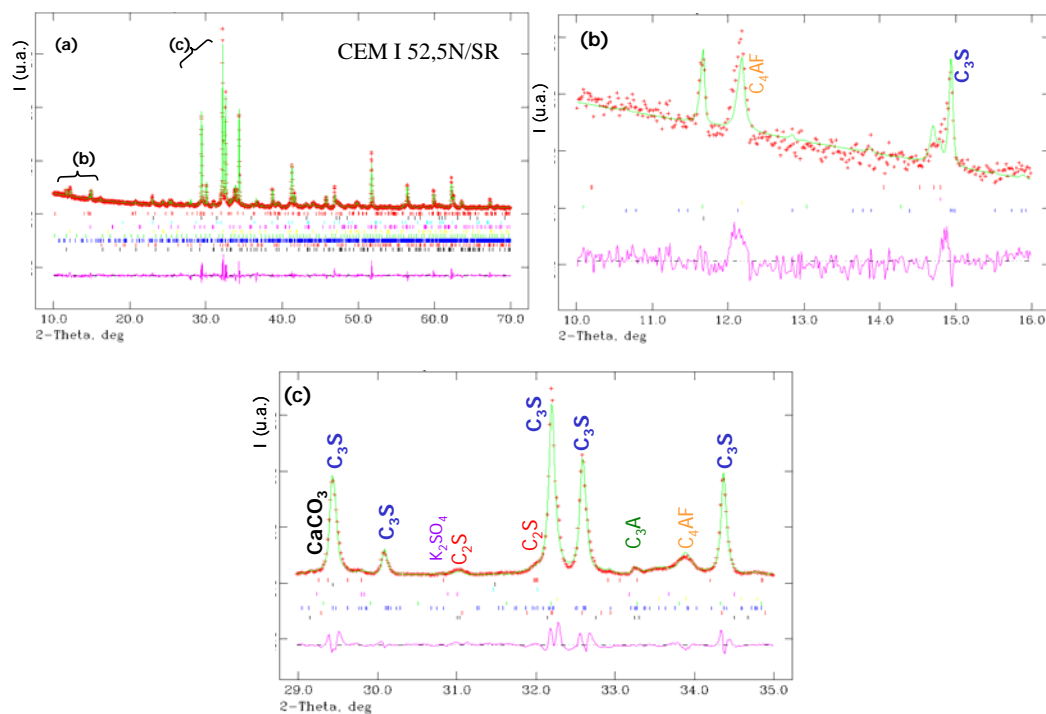


Figura A.3. Difractograma de rayos X con ajuste Rietveld para CEM I 52,5N/SR

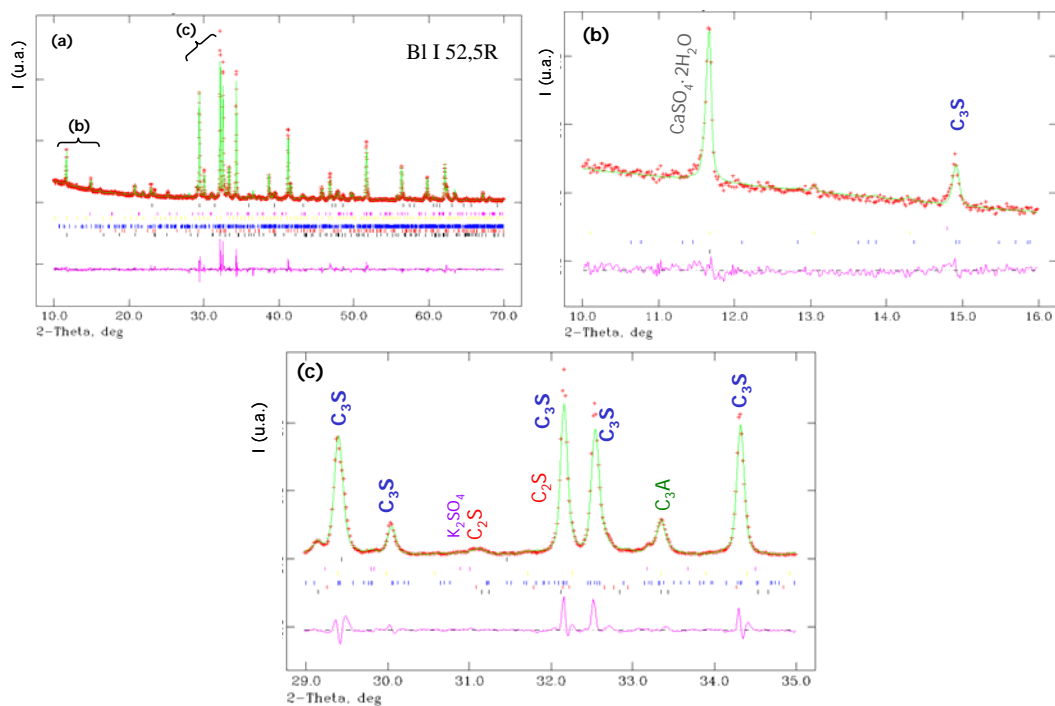


Figura A.4. Difractograma de rayos X con ajuste Rietveld para BL I 52,5R

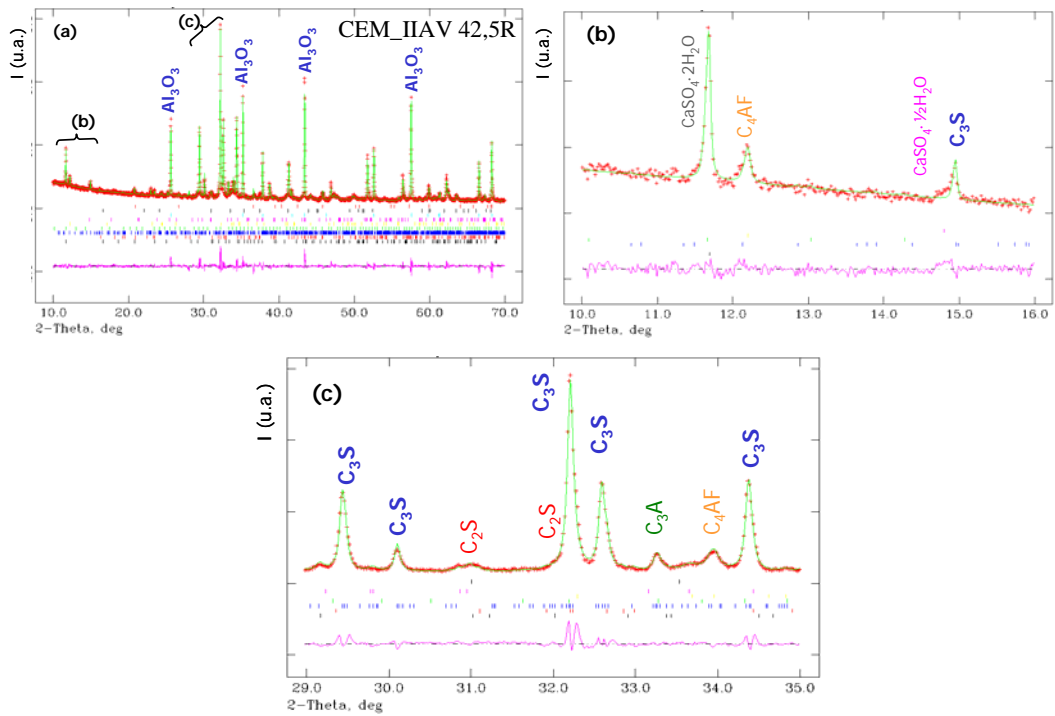


Figura A.5. Difractograma de rayos X con ajuste Rietveld para CEM II/AV 42,5R mezclado con un 30% en peso de Al_2O_3 para cuantificar el contenido de material amorfo

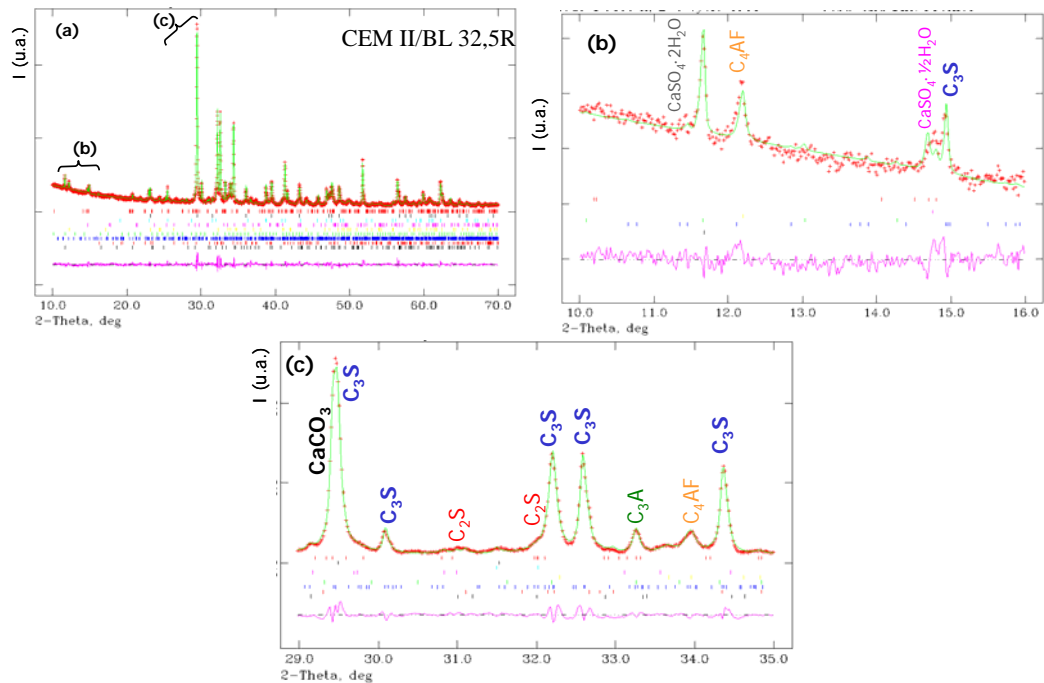


Figura A.6. Difractograma de rayos X con ajuste Rietveld para CEM II/BL 32,5R

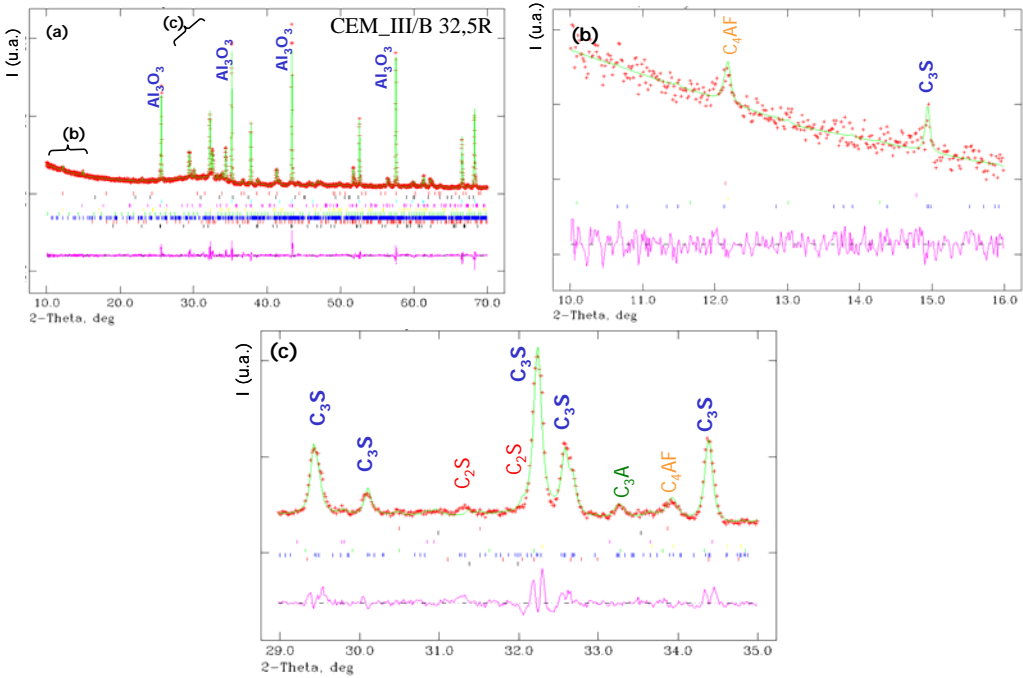


Figura A.7. Difractograma de rayos X con ajuste Rietveld para CEM III/B 32,5R mezclado con un 30% en peso de Al_2O_3 para cuantificar el contenido de material amorfo

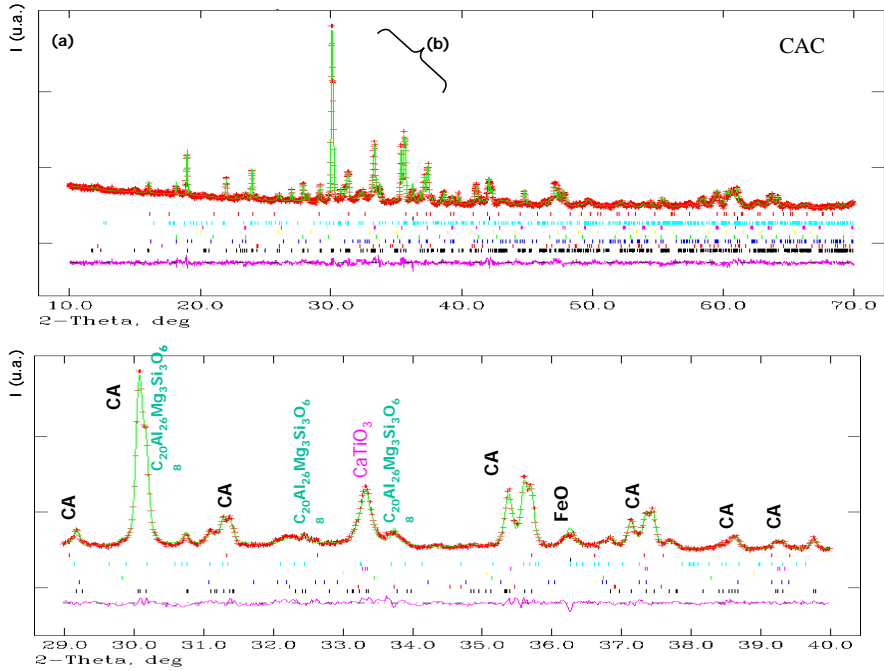


Figura A.8. Difractograma de rayos X con ajuste Rietveld para CAC

Tabla A.1. Factores de acuerdo de los difractogramas de los cementos
en el ajuste de Rietveld

Cemento	Rwp	Rp	χ^2	Rf ²
CEM I 42,5R	8,57	6,18	4,2	6,97
CEM I 52,5R	7,88	5,72	3,82	5,81
CEM I 52,5N/SR	9,13	6,59	3,52	7,33
BL I 52,5R	12,07	8,64	4,00	8,80
Cem II/AV 42,5R	8,49	6,46	12,82	9,06
Cem II/B-L 32,5R	7,35	5,63	2,04	7,44
Cem III/B 32,5R	7,62	5,64	2,12	9,44
CAC	3,16	2,46	1,21	9,18

Tabla A.2. Factores de acuerdo de los difractogramas de las fases sintéticas
en el ajuste de Rietveld

Fase	Rwp	Rp	χ^2	Rf ²
C ₃ S	12,62	9,67	4,50	14,81
C ₃ A	12,52	9,93	3,25	5,2

CAPÍTULO 5

Tabla A.3. Valores del “plateau value” de las curvas de adsorción de los aditivos PCE en los ajustes de Langmuir y exponencial

Cemento	Ajuste	SP1	SP2	SP3	SP4
CEM I 42,5R	Langmuir	2,11	1,76	1,53	0,60
	Exponencial	2,21	1,83	1,45	0,61
CEM I 52,5R	Langmuir	2,90	2,21	1,73	0,71
	Exponencial	2,84	2,35	1,69	0,74
CEM I 52,5N/SR	Langmuir	2,38	1,52	1,43	0,75
	Exponencial	2,37	1,57	1,40	0,71
BL I 52,5R	Langmuir	3,05	2,60	1,55	0,85
	Exponencial	2,84	2,60	1,61	0,89
Cem II/AV 42,5R	Langmuir	2,08	2,06	1,63	0,70
	Exponencial	2,13	2,10	1,55	0,63
Cem II/B-L 32,5R	Langmuir	2,39	2,18	1,53	0,59
	Exponencial	2,32	2,17	1,75	0,63
Cem III/B 32,5R	Langmuir	1,12	1,25	1,75	0,00
	Exponencial	1,19	1,21	1,26	0,61
CAC	Langmuir	1,89	1,53	1,27	1,13
	Exponencial	1,82	1,55	1,53	1,23

Tabla A.4. Valores de R^2 en el ajuste exponencial de las curvas de adsorción

Cemento	SP1	SP2	SP3	SP4
CEM I 42,5R	0.98	0.97	0.98	0.76
CEM I 52,5R	0.97	0.99	0.97	0.8
CEM I 52,5N/SR	0.99	0.96	0.94	0.78
BL I 52,5R	0.99	0.99	0.99	0.91
Cem II/AV 42,5R	0.96	0.96	0.96	0.78
Cem II/B-L 32,5R	0.97	0.96	0.96	0.92
Cem III/B 32,5R	0.94	0.96	0.85	0.77
CAC	0.99	0.97	0.96	0.98

